

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類6 G02B 1/11, 5/02, B32B 7/02, 9/00, C09D 5/00, G09F 9/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/45734</p> <p>(43) 国際公開日 1998年10月15日(15.10.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01576</p> <p>(22) 国際出願日 1998年4月6日(06.04.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/86176 1997年4月4日(04.04.97) JP 特願平9/253977 1997年9月18日(18.09.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 富士写真フイルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.)[JP/JP] 〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210番地 Kanagawa, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 安田知一(YASUDA, Tomokazu)[JP/JP] 中村謙一(NAKAMURA, Kenichi)[JP/JP] 中村 卓(NAKAMURA, Taku)[JP/JP] 中村和浩(NAKAMURA, Kazuhiro)[JP/JP] 〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内 Kanagawa, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 柳川泰男(YANAGAWA, Yasuo) 〒160-0004 東京都新宿区四谷2-14 ミツヤ四谷ビル8階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GW, HU, ID, IL, IS, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ARJPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: ANTIREFLECTION FILMS AND IMAGE DISPLAY DEVICE CONTAINING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 反射防止膜およびそれを用いた画像表示装置</p> <p>(57) Abstract An antireflection film comprising a high-refractive-index layer having a refractive index of 1.65 to 2.40 and a low-refractive-index layer having a refractive index of 1.20 to 1.55; and another antireflection film having only a low-refractive-index layer having a refractive index of 1.20 to 1.55. A first improvement resides in the high-refractive-index layer which comprises 5 to 65 vol.% of fine inorganic particles having an average particle diameter of 1 to 200 nm and 35 to 95 vol.% of a cross-linked anionic polymer. A second improvement resides in the low-refractive-index layer which comprises 50 to 95 wt.% of fine inorganic particles having an average particle diameter of 0.5 to 200 nm and 5 to 50 wt.% of a polymer and in which the fine inorganic particles are stacked in at least two stages so as to form microvoids among the fine particles.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> <p>(a)</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>(b)</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>(c)</p> </div> </div>		

(57)要約

反射防止膜は、屈折率が1.65乃至2.40である高屈折率層と、屈折率が1.20乃至1.55である低屈折率層とを有する。別の反射防止膜は、屈折率が1.20乃至1.55である低屈折率層のみを有する。本発明の第1の改良では、高屈折率層が、1乃至200nmの平均粒径を有する無機微粒子を5乃至65体積%および架橋しているアニオン性ポリマーを35乃至95体積%含む。本発明の第2の改良では、低屈折率層が、0.5乃至200nmの平均粒径を有する無機微粒子を50乃至95重量%およびポリマーを5乃至50重量%含み、該無機微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にマイクロボイドが形成されている層である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボワール	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア		

## 明 細 書

## 反射防止膜およびそれを用いた画像表示装置

## 〔技術分野〕

本発明は、高屈折率層と低屈折率層とを有する反射防止膜、低屈折率層を有する反射防止膜およびそれらを用いた画像表示装置に関する。

## 〔従来技術〕

反射防止膜は、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような様々な画像表示装置に設けられている。眼鏡やカメラのレンズにも反射防止膜が設けられている。

反射防止膜としては、金属酸化物の透明薄膜を積層させた多層膜が従来から普通に用いられている。複数の透明薄膜を用いるのは、様々な波長の光の反射を防止するためである。金属酸化物の透明薄膜は、化学蒸着（CVD）法や物理蒸着（PVD）法、特に物理蒸着法の一つである真空蒸着法により形成されている。金属酸化物の透明薄膜は、反射防止膜として優れた光学的性質を有しているが、蒸着による形成方法は、生産性が低く大量生産に適していない。

蒸着法に代えて、無機微粒子の塗布により反射防止膜を形成する方法が提案されている。

特公昭60-59250号公報は、微細空孔と微粒子状無機物とを有する反射防止層を開示している。反射防止層は、塗布により形成される。微細空孔は、層の塗布後に活性化ガス処理を行ない、ガスが層から離脱することによって形成される。

特開昭59-50401号公報は、支持体、高屈折率層および低屈折率層の順に積層した反射防止膜を開示している。同公報は、支持体と高屈折率層の間に中屈折率層を設けた反射防止膜も開示している。低屈折率層は、ポリマーまたは無機微粒子の塗布により形成されている。

特開平2-245702号公報は、二種類以上の超微粒子（例えば、 $MgF_2$ と $SiO_2$ ）を混在させて、膜厚方向にその混合比を変化させた反射防止膜を開示している。混合比を変化させることにより屈折率を変化させ、上記特開昭59-50401号公報に記載されている高屈折率層と低屈折率層を設けた反射防止膜と同様の光学的性質を得ている。超微粒子は、エチルシリケートの熱分解で生じた $SiO_2$ により接着している。エチルシリケートの熱分解では、エチル部分の燃焼によって、二酸化炭素と水蒸気も発生する。同公報の第1図に示されているように、二酸化炭素と水蒸気が層から離脱することにより、超微粒子の間に間隙が生じている。

特開平5-13021号公報は、上記特開平2-245702号公報記載の反射防止膜に存在する超微粒子間隙をバインダーで充填することを開示している。

特開平7-48527号公報は、多孔質シリカよりなる無機微粉末とバインダーとを含有する反射防止膜を開示している。

特開平8-110401号、同8-179123号の各公報には、プラスチック中に高屈折率の無機微粒子を導入することで、屈折率1.80以上の高屈折率皮膜を形成し、反射防止膜に適用することが開示されている。

#### [発明の要旨]

本発明者は、反射防止膜の高屈折率層および低屈折率層への無機微粒子の導入について、研究を進めた。無機微粒子の塗布により高屈折率層および低屈折率層を形成する方法は、生産性が高く大量生産に適している。しかし、本発明者の研究により、高屈折率層と低屈折率層のそれぞれについて、解決すべき問題が生じることが判明した。

高屈折率層では、無機微粒子を微細に分散し、その微細な分散状態を保ったまま層を形成することが難しい。

高屈折率層を透明な皮膜として形成するためには、無機微粒子を微細かつ均一に層内に分散させる必要がある。無機微粒子の分散手段としては、界面活性剤や分散用（アニオン性またはカチオン性）ポリマーの使用が知られている。しかし、これらの分散手段は、高屈折率層の形成段階においてのみ機能する。高屈折率

層の形成後は、これらの分散手段は全く機能しないだけでなく、高屈折率層の物理的強度（耐摩耗性）や化学的強度（耐薬品性）を劣化させてしまう。

低屈折率層では、低い屈折率と層の機械的強度との両立が難しい。

本発明者の研究により、無機微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にミクロボイドを形成すると、層の屈折率が低下することが判明した。ただし、空隙を有する低屈折率層は、強度が弱いとの問題がある。低屈折率層は、画像表示装置の表示面やレンズの外側表面に配置される。そのため、低屈折率層には一定の強度が要求されている。微粒子間の空隙をバインダーで充填すれば、強度の問題は解消できる。しかし、本発明者の研究によれば、微粒子間の空隙をバインダーで充填すると、層の屈折率を低下させる空隙の光学的機能が失われる。

本発明の目的は、大量生産に適した反射防止膜を提供することである。

また、本発明の目的は、屈折率が非常に高く透明な高屈折率層を有する反射防止膜を提供することでもある。

さらに、本発明の目的は、屈折率が非常に低い低屈折率層を有する反射防止膜を提供することでもある。

さらにまた、本発明の目的は、強度が優れた高屈折率層または低屈折率層を有する反射防止膜を提供することでもある。

さらに別の本発明の目的は、適切な手段により反射が防止されている画像表示装置を提供することでもある。

本発明の目的は、下記(1)～(5)の高屈折率層の改良、下記(11)～(14)の低屈折率層の改良、下記(6)～(9)の高屈折率層の改良と低屈折率層の改良との組み合わせ、および下記(10)および(15)の改良された反射防止膜を用いた画像表示装置により達成された。

(1) 屈折率が1.65乃至2.40である高屈折率層と、屈折率が1.20乃至1.55である低屈折率層とを有する反射防止膜であって、

高屈折率層が、1乃至200nmの平均粒径を有する無機微粒子を5乃至65体積%および架橋しているアニオン性ポリマーを35乃至95体積%含むことを特徴とする反射防止膜。

(2) 高屈折率層のアニオン性ポリマーが、リン酸基またはスルホン酸基をアニオン性基として有する(1)に記載の反射防止膜。

(3) 高屈折率層のアニオン性ポリマーが、さらにアミノ基またはアンモニウム基を有する(1)に記載の反射防止膜。

(4) 高屈折率層の無機微粒子が、1.80乃至2.80の平均屈折率を有する(1)に記載の反射防止膜。

(5) 高屈折率層が塗布により形成された層であり、アニオン性ポリマーが層の塗布と同時または塗布後に、重合反応により形成されたポリマーである(1)に記載の反射防止膜。

(6) 低屈折率層が、0.5乃至200nmの平均粒径を有する無機微粒子を50乃至95重量%およびポリマーを5乃至50重量%含み、該無機微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にマイクロボイドが形成されている層である(1)に記載の反射防止膜。

(7) 低屈折率層が、3乃至50体積%の空隙率を有する(6)に記載の反射防止膜。

(8) 低屈折率層の無機微粒子の周囲に、ポリマーからなるシェルが設けられている(6)に記載の反射防止膜。

(9) 低屈折率層のマイクロボイドが、無機微粒子およびポリマーにより閉じている(6)に記載の反射防止膜。

(10) 屈折率が1.65乃至2.40である高屈折率層と、屈折率が1.20乃至1.55である低屈折率層とを有し、高屈折率層が、1乃至200nmの平均粒径を有する無機微粒子を5乃至65体積%および架橋しているアニオン性ポリマーを35乃至95体積%含む反射防止膜を、表示面に配置したことを特徴とする画像表示装置。

(11) 屈折率が1.20乃至1.55である低屈折率層を有する反射防止膜であって、

低屈折率層が、0.5乃至200nmの平均粒径を有する無機微粒子を50乃至95重量%およびポリマーを5乃至50重量%含み、該無機微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にマイクロボイドが形成されている層で

あることを特徴とする反射防止膜。

(12) 低屈折率層が、3乃至50体積%の空隙率を有する(11)に記載の反射防止膜。

(13) 低屈折率層の無機微粒子の周囲に、ポリマーからなるシェルが設けられている(11)に記載の反射防止膜。

(14) 低屈折率層のマイクロボイドが、無機微粒子およびポリマーにより閉じている(11)に記載の反射防止膜。

(15) 屈折率が1.20乃至1.55である低屈折率層を有し、低屈折率層が、0.5乃至200nmの平均粒径を有する無機微粒子を50乃至95重量%およびポリマーを5乃至50重量%含み、該無機微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にマイクロボイドが形成されている層である反射防止膜を、表示面に配置したことを特徴とする画像表示装置。

本発明者が研究を進めた結果、高屈折率層において架橋しているアニオン性ポリマーを35乃至95体積%用いることで、高屈折率層の無機微粒子を微細に分散し、その微細な分散状態を保ったまま層を形成することに成功した。アニオン性ポリマーは、高屈折率層の形成前のアニオン性モノマーの状態において、無機微粒子の優れた分散剤として機能する。そして、アニオン性モノマーを高屈折率層の形成後に、重合および架橋させることにより、架橋しているアニオン性ポリマーが形成される。架橋しているアニオン性ポリマーによって、無機微粒子が強固に結合し、強度が優れた高屈折率層が得られる。

別に本発明者が研究を進めた結果、低屈折率層のマイクロボイドをポリマーにより充填することなく、ポリマーによって無機微粒子を接着することに成功した。無機微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にマイクロボイドを形成することで、屈折率が非常に低い低屈折率層が得られている。さらに、ポリマーにより無機微粒子が接着することで、低屈折率層の強度も優れている。そして、マイクロボイドはポリマーにより充填されていないため、マイクロボイドの屈折率低下機能も損なわれていない。

以上のように改良された高屈折率層または低屈折率層を有する反射防止膜は、塗布により簡単に製造することができ、大量生産に適している。高屈折率層と低

屈折率層とを有する反射防止膜では、以上の改良を組み合わせることにより、反射防止膜全体の強度をさらに、改善することができる。

以上のような反射防止膜を用いることで、画像表示装置の画像表示面における光の反射を有効に防止することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

図 1 は、反射防止膜の様々な層構成を示す断面模式図である。

図 2 は、高屈折率層の断面模式図である。

図 3 は、低屈折率層の断面模式図である。

#### 【発明の実施の形態】

##### (反射防止膜の層構成)

反射防止膜の層構成を図 1 を引用しながら説明する。

図 1 は、反射防止膜の様々な層構成を示す断面模式図である。

図 1 の (a) に示す態様は、透明支持体 (3)、ハードコート層 (2)、そして低屈折率層 (1) の順序の層構成を有する。

なお、ガラスのような硬い物質の表面 (CRT の画像表面や眼鏡やカメラのレンズ表面) に、反射防止膜を設ける場合は、透明支持体 (3) なしで、低屈折率層 (1) やハードコート層 (2) を直接、画像表示面あるいはレンズ表面に形成してもよい。

図 1 の (b) に示す態様は、透明支持体 (3)、ハードコート層 (2)、高屈折率層 (4)、そして低屈折率層 (1) の順序の層構成を有する。

(b) のように、高屈折率層 (4) と低屈折率層 (1) とを有する反射防止膜では、特開昭 59-50401 号公報に記載されているように、高屈折率層が下記式 (I)、低屈折率層が下記式 (II) をそれぞれ満足することが好ましい。

(I)

$$\frac{m}{4} \lambda \times 0.7 < n_1 d_1 < \frac{m}{4} \lambda \times 1.3$$



式中、 $m$ は正の整数（一般に1、2または3）であり、 $n_1$ は高屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_1$ は高屈折率層の層厚（nm）である。

(II)

$$\frac{n}{4}\lambda \times 0.7 < n_2 d_2 < \frac{n}{4}\lambda \times 1.3$$

式中、 $n$ は正の奇数（一般に1）であり、 $n_2$ は低屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_2$ は低屈折率層の層厚（nm）である。

図1の(c)に示す態様は、透明支持体(3)、ハードコート層(2)、中屈折率層(5)、高屈折率層(4)、そして低屈折率層(1)の順序の層構成を有する。

(c)のように、中屈折率層(5)、高屈折率層(4)と低屈折率層(1)とを有する反射防止膜では、特開昭59-50401号公報に記載されているように、中屈折率層が下記式(III)、高屈折率層が下記式(IV)、低屈折率層が下記式(V)をそれぞれ満足することが好ましい。

(III)

$$\frac{h}{4}\lambda \times 0.7 < n_3 d_3 < \frac{h}{4}\lambda \times 1.3$$

式中、 $h$ は正の整数（一般に1、2または3）であり、 $n_3$ は中屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_3$ は中屈折率層の層厚（nm）である。

(IV)

$$\frac{j}{4}\lambda \times 0.7 < n_4 d_4 < \frac{j}{4}\lambda \times 1.3$$

式中、 $j$ は正の整数（一般に1、2または3）であり、 $n_4$ は高屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_4$ は高屈折率層の層厚（nm）である。

$$(V) \quad \frac{k}{4} \lambda \times 0.7 < n_5 d_5 < \frac{k}{4} \lambda \times 1.3$$

式中、 $k$ は正の奇数（一般に1）であり、 $n_5$ は低屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_5$ は低屈折率層の層厚（nm）である。

以上の層構成を有する反射防止膜に、本発明に従い改良された高屈折率層または低屈折率層を用いる。本発明に従い改良された高屈折率層は、従来の低屈折率層と組み合わせて使用しても効果がある。同様に、本発明に従い改良された低屈折率層は、従来の高屈折率層と組み合わせても効果がある。また、図1の（a）に示す態様のように、本発明に従い改良された低屈折率層のみ（高屈折率層なし）でも、優れた反射防止膜が得られる。もちろん、本発明に従い改良された高屈折率層と本発明に従い改良された低屈折率層とを組み合わせた反射防止膜において、最も顕著な効果が得られる。

従来の低屈折率層と従来の高屈折率層は、従来技術に記載されている通りである。よって、以下においては、本発明に従い改良された高屈折率層と本発明に従い改良された低屈折率層とを、順に説明する。

#### （高屈折率層）

図2は、高屈折率層の断面模式図である。図2の高屈折率層の上側に低屈折率層があり、下側に画像表示装置またはレンズがある。

図2に示すように、高屈折率層（4）は、空孔がなく、無機微粒子（41）の間にポリマー（42）が充填されている層である。高屈折率層（4）内では、平均粒径が1乃至200nmの無機微粒子（41）が（図2では3個）積み重なっている。そして、無機微粒子（41）の間に、架橋しているアニオン性ポリマー（43）が充填されている。

高屈折率層の屈折率は、1.65乃至2.40である。屈折率は、1.70乃至2.20であることが好ましい。屈折率は、アッペ屈折率計を用いる測定や、層表面からの光の反射率からの見積もりにより求めることができる。

高屈折率層の厚さは、5 nm乃至100  $\mu$ mであることが好ましく、10 nm乃至10  $\mu$ mであることがさらに好ましく、30 nm乃至1  $\mu$ mであることが最も好ましい。

高屈折率層のヘイズは、5%以下であることが好ましく、3%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。

本発明に従い改良された高屈折率層は、強度が優れている。具体的な高屈折率層の強度は、1 kg荷重の鉛筆硬度でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

#### (高屈折率層の無機微粒子)

高屈折率層に用いる無機微粒子は、屈折率が1.80乃至2.80であることが好ましく、1.90乃至2.80であることがさらに好ましい。

無機微粒子の一次粒子の重量平均径は、1乃至150 nmであることが好ましく、1乃至100 nmであることがさらに好ましく、1乃至80 nmであることが最も好ましい。

形成される高屈折率層中の無機微粒子の重量平均径は、1乃至200 nmである。高屈折率層中の無機微粒子の重量平均径は、5乃至150 nmであることが好ましく、10乃至100 nmであることがさらに好ましく、10乃至80 nmであることが最も好ましい。

無機微粒子の粒子径は、光散乱法や電子顕微鏡写真により測定できる。

無機微粒子の比表面積は、10乃至400 m<sup>2</sup>/gであることが好ましく、20乃至200 m<sup>2</sup>/gであることがさらに好ましく、30乃至150 m<sup>2</sup>/gであることが最も好ましい。

無機微粒子は、金属の酸化物または硫化物から形成することが好ましい。金属の酸化物または硫化物の例には、二酸化チタン（例、ルチル、ルチル/アナターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造）、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムおよび硫化亜鉛が含まれる。酸化チタン、酸化錫および酸化インジウムが特に好ましい。無機微粒子は、これらの金属の酸化物または硫化物を主成分とし、さらに他の元素を含むことができる。主成分とは、粒子を構成

する成分の中で最も含有量（重量％）が多い成分を意味する。他の元素の例には、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al、Mg、Si、PおよびSが含まれる。

無機微粒子を表面処理してもよい。表面処理は、無機化合物または有機化合物を用いて実施する。表面処理に用いる無機化合物の例には、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニウムおよび酸化鉄が含まれる。アルミナおよびシリカが好ましい。表面処理に用いる有機化合物の例には、ポリオール、アルカノールアミン、ステアリン酸、シランカップリング剤およびチタネートカップリング剤が含まれる。シランカップリング剤が最も好ましい。二種類以上の表面処理を組み合わせることも実施してもよい。以上を組み合わせることで処理されていても構わない。

高屈折率層の無機微粒子の形状は、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状あるいは不定形状であることが好ましい。

二種類以上の無機微粒子を高屈折率層内で併用してもよい。

高屈折率層中の無機微粒子の割合は、5乃至65体積％である。無機微粒子の割合は、10乃至60体積％であることが好ましく、20乃至55体積％であることがさらに好ましい。

無機微粒子は、分散物の状態で高屈折率層の形成に使用する。高屈折率層の無機微粒子の分散媒体は、沸点が60乃至170℃の液体を用いることが好ましい。分散媒体の例には、水、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル）、脂肪族炭化水素（例、ヘキサン、シクロヘキサン）、ハロゲン化炭化水素（例、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素）、芳香族炭化水素（例、ベンゼン、トルエン、キシレン）、アミド（例、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、n-メチルピロリドン）、エーテル（例、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン）、エーテルアルコール（例、1-メトキシ-2-プロパノール）が含まれる。トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよび

ブタノールが特に好ましい。

無機微粒子は、分散機を用いて媒体中に分散できる。分散機の例には、サンドグラインダーミル（例、ピン付きビーズミル）、高速インペラーミル、ベップルミル、ローラーミル、アトライターおよびコロイドミルが含まれる。サンドグラインダーミルおよび高速インペラーミルが特に好ましい。また、予備分散処理を実施してもよい。予備分散処理に用いる分散基の例には、ボールミル、三本ロールミル、ニーダーおよびエクストルuderが含まれる。

#### （高屈折率層のバインダー）

高屈折率層は、架橋しているアニオン性ポリマーを用いることを特徴とする。

架橋しているアニオン性ポリマーは、アニオン性基を有するポリマーの主鎖が架橋している構造を有する。アニオン性基は、無機微粒子の分散状態を維持する機能を有する。架橋構造は、ポリマーに皮膜形成能を付与して、高屈折率層を強化する機能を有する。

ポリマーの主鎖の例には、ポリオレフィン（飽和炭化水素）、ポリエーテル、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミン、ポリアミドおよびメラミン樹脂が含まれる。ポリオレフィン主鎖、ポリエーテル主鎖およびポリウレア主鎖が好ましく、ポリオレフィン主鎖およびポリエーテル主鎖がさらに好ましく、ポリオレフィン主鎖が最も好ましい。

ポリオレフィン主鎖は、飽和炭化水素からなる。ポリオレフィン主鎖は、例えば、不飽和重合性基の付加重合反応により得られる。ポリエーテル主鎖は、エーテル結合（ $-O-$ ）によって繰り返し単位が結合している。ポリエーテル主鎖は、例えば、エポキシ基の開環重合反応により得られる。ポリウレア主鎖は、ウレア結合（ $-NH-CO-NH-$ ）によって、繰り返し単位が結合している。ポリウレア主鎖は、例えば、イソシアネート基とアミノ基との縮重合反応により得られる。ポリウレタン主鎖は、ウレタン結合（ $-NH-CO-O-$ ）によって、繰り返し単位が結合している。ポリウレタン主鎖は、例えば、イソシアネート基と、水酸基（ $N$ -メチロール基を含む）との縮重合反応により得られる。ポリエス

テル主鎖は、エステル結合 ( $-CO-O-$ ) によって、繰り返し単位が結合している。ポリエステル主鎖は、例えば、カルボキシル基 (酸ハライド基を含む) と水酸基 (N-メチロール基を含む) との縮重合反応により得られる。ポリアミン主鎖は、イミノ結合 ( $-NH-$ ) によって、繰り返し単位が結合している。ポリアミン主鎖は、例えば、エチレンイミン基の開環重合反応により得られる。ポリアミド主鎖は、アミド結合 ( $-NH-CO-$ ) によって、繰り返し単位が結合している。ポリアミド主鎖は、例えば、イソシアネート基とカルボキシル基 (酸ハライド基を含む) との反応により得られる。メラミン樹脂主鎖は、例えば、トリアジン基 (例、メラミン) とアルデヒド (例、ホルムアルデヒド) との縮重合反応により得られる。なお、メラミン樹脂は、主鎖そのものが架橋構造を有する。

アニオン性基は、ポリマーの主鎖に直接結合させるか、あるいは連結基を介して主鎖に結合させる。アニオン性基は、連結基を介して側鎖として、主鎖に結合させることが好ましい。

アニオン性基の例には、カルボン酸基 (カルボキシル)、スルホン酸基 (スルホ) およびリン酸基 (ホスホノ) が含まれる。スルホン酸基およびリン酸基が好ましい。アニオン性基は、塩の状態であってもよい。アニオン性基と塩を形成するカチオンは、アルカリ金属イオンであることが好ましい。また、アニオン性基のプロトンは、解離していてもよい。アニオン性基とポリマーの主鎖とを結合する連結基は、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。

架橋構造は、二以上の主鎖を化学的に結合 (好ましくは共有結合) する。架橋構造は、三以上の主鎖を共有結合することが好ましい。架橋構造は、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、窒素原子、リン原子、脂肪族残基、芳香族残基およびこれらの組み合わせから選ばれる二価以上の基からなることが好ましい。

ポリマーは、アニオン性基を有する繰り返し単位と、架橋構造を有する繰り返し単位とを有するコポリマーであることが好ましい。コポリマー中のアニオン性基を有する繰り返し単位の割合は、2乃至96重量%であることが好ましく、4乃至94重量%であることがさらに好ましく、6乃至92重量%であることが最も好ましい。繰り返し単位は、二以上のアニオン性基を有していてもよい。

コポリマー中の架橋構造を有する繰返し単位の割合は、4乃至98重量%であることが好ましく、6乃至96重量%であることがさらに好ましく、8乃至94重量%であることが最も好ましい。

ポリマーの繰返し単位は、アニオン性基と架橋構造の双方を有していてもよい。

ポリマーには、その他の繰返し単位（アニオン性基も架橋構造もない繰返し単位）が含まれていてもよい。その他の繰返し単位としては、アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰返し単位およびベンゼン環を有する繰返し単位が好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基は、アニオン性基と同様に、無機微粒子の分散状態を維持する機能を有する。ベンゼン環は、高屈折率層の屈折率を高くする機能を有する。なお、アミノ基、四級アンモニウム基およびベンゼン環は、アニオン性基を有する繰返し単位あるいは架橋構造を有する繰返し単位に含まれていても、同様の効果が得られる。

アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰返し単位では、アミノ基または四級アンモニウム基は、ポリマーの主鎖に直接結合させるか、あるいは連結基を介して主鎖に結合させる。アミノ基または四級アンモニウム基は、連結基を介して側鎖として、主鎖に結合させることが好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基は、二級アミノ基、三級アミノ基または四級アンモニウム基であることが好ましく、三級アミノ基または四級アンモニウム基であることがさらに好ましい。二級アミノ基、三級アミノ基または四級アンモニウム基の窒素原子に結合する基は、アルキル基であることが好ましく、炭素原子数が1乃至12のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数が1乃至6のアルキル基であることがさらに好ましい。四級アンモニウム基の対イオンは、ハライドイオンであることが好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基とポリマーの主鎖とを結合する連結基は、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。

ポリマーが、アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰返し単位を含む場合、その割合は、0.06乃至32重量%であることが好ましく、0.08乃至30重量%であることがさらに好ましく、0.1乃至28重量%であることが

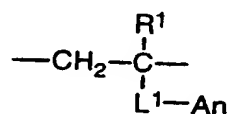
最も好ましい。

ベンゼン環を有する繰返し単位では、ベンゼン環は、ポリマーの主鎖に直接結合させるか、あるいは連結基を介して主鎖に結合させる。ベンゼン環は、連結基を介して側鎖として、主鎖に結合させることが好ましい。ベンゼン環は、置換基（例、アルキル基、ヒドロキシ、ハロゲン原子）を有していてもよい。ベンゼン環とポリマーの主鎖とを結合する連結基は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。

ポリマーが、ベンゼン環を有する繰返し単位を含む場合、その割合は、2乃至98重量%であることが好ましく、4乃至96重量%であることがさらに好ましく、6乃至94重量%であることが最も好ましい。

最も好ましいポリオレフィン主鎖を有するポリマーについて、アニオン性基を有する繰返し単位 (VI)、架橋構造を有する繰返し単位 (VII)、アニオン性基と架橋構造の両方を有する繰返し単位 (VIII)、アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰返し単位 (IX) およびベンゼン環を有する繰返し単位 (X) の例を、それぞれ以下の各式で示す。

(VI)



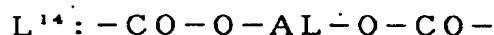
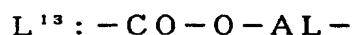
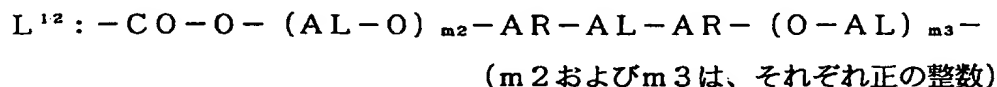
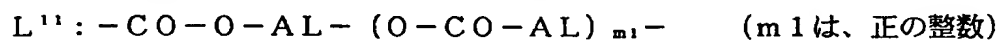
式中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチルであり、 $\text{L}^1$  は二価の連結基であり、そして、 $\text{An}$  はカルボン酸基、スルホン酸基またはリン酸基である。

式 (VI) において、 $\text{L}^1$  は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、アルキレン基、アリーレン基およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基であることが好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、1乃至15であることがさらに好ましく、1乃至10であることが最も好ましい。アルキレン基は環状構造を有していてもよい。アリーレン基の炭素原子数は、6乃至20であることが好ましく、6乃至15であることがさらに好ましく、6乃至10である



ことが最も好ましい。アルキレン基およびアリーレン基は、置換基（例、アルキル基、ヒドロキシ、ハロゲン原子）を有していてもよい。

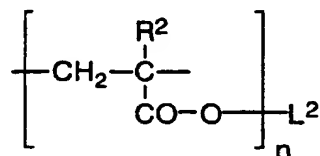
$L^1$  の例を以下に示す。左側が主鎖に結合し、右側が  $A_n$  に結合する。AL はアルキレン基、AR はアリーレン基を意味する。



式 (VI) の  $A_n$  のカルボン酸基、スルホン酸基およびリン酸基は、前述した定義を有する。

式 (VI) で表わされる繰り返し単位は、対応するエチレン性不飽和モノマーの付加重合反応により得られる。対応するエチレン性不飽和モノマーの例には、ビス（ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル）メタクリレート硫酸エステル塩、2-スルホエチルメタクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸ダイマー、2-アクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロジェンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロジェンフタレート、 $\beta$ -アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、 $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンフタレート、 $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、モノ（2-アクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェートおよびモノ（2-メタクリロイルオキシエチル）アシッドホスフェートが含まれる。これらのアニオン性基を有するエチレン性不飽和モノマーは、市販品を利用することもできる。

## (VII)



式中、 $\text{R}^2$  は水素原子またはメチルであり、 $n$  は2以上の整数であり、そして、 $\text{L}^2$  は $n$ 価の炭化水素残基である。

式 (VII) において、 $n$  は2乃至20であることが好ましく、2乃至10であることがさらに好ましく、3乃至6であることが最も好ましい。

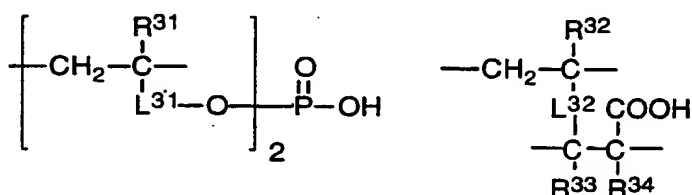
式 (VII) において、 $\text{L}^2$  は脂肪族残基であることが好ましく、飽和脂肪族残基であることがさらに好ましい。脂肪族残基中にエーテル結合 ( $-\text{O}-$ ) が含まれていてもよい。脂肪族残基は、分岐を有していてもよい。 $\text{L}^2$  の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、2乃至15であることがさらに好ましく、3乃至10であることが最も好ましい。

式 (VII) で表わされる繰返し単位は、対応するエチレン性不飽和モノマーの付加重合反応により得られる。さらに、対応するエチレン性不飽和モノマーは、 $\text{L}^2$  ( $-\text{OH}$ ) に相当する多価アルコールまたは多価フェノール（好ましくは多価アルコール）とアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルである。対応するモノマーの例には、ネオペンチルグリコールアクリレート、1, 6-ヘキサジオールアクリレート、プロピレングリコールジアクリレートなどのアルキレングリコール、トリエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ビス {4- (アクリロキシ・ジエトキシ) フェニル} プロパン、ビス {4- (アクリロキシ・ポリプロポキシ) フェニル} プロパン、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、1, 2, 4-シクロヘキサントトラメタクリレート、ペンタグリセロールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、(ジ) ペンタエリスリトールトリアクリレート、(ジ) ペン

タエリスリトールペンタアクリレート、(ジ)ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、(ジ)ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールトリアクリレートおよびトリペンタエリスリトールヘキサトリアクリレートが含まれる。これらの多価アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルも、市販品を利用することができる。

(VIII-a)

(VIII-b)



式中、 $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$ および $\text{R}^{34}$ は、それぞれ、水素原子またはメチルであり、そして、 $\text{L}^{31}$ および $\text{L}^{32}$ は、それぞれ、二価の連結基である。

式(VIII-a)および(VIII-b)において、 $\text{L}^{31}$ および $\text{L}^{32}$ は、それぞれ、 $-\text{C}-$ 、 $-\text{O}-$ 、アルキレン基、アリーレン基およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基であることが好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、1乃至15であることがさらに好ましく、1乃至10であることが最も好ましい。アルキレン基は環状構造を有していてもよい。アリーレン基の炭素原子数は、6乃至20であることが好ましく、6乃至15であることがさらに好ましく、6乃至10であることが最も好ましい。アルキレン基およびアリーレン基は、置換基(例、アルキル基、ヒドロキシ、ハロゲン原子)を有していてもよい。

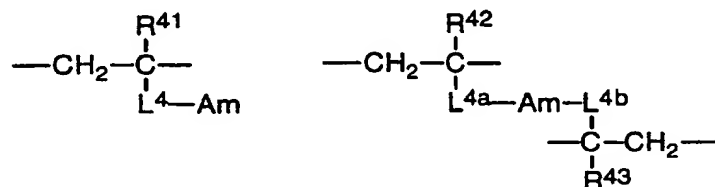
$\text{L}^{31}$ および $\text{L}^{32}$ の例は、前述した $\text{L}^1$ の例( $\text{L}^{11} \sim \text{L}^{16}$ )と同様である。

式(VIII-a)および(VIII-b)で表わされる繰り返し単位も、対応するエチレン性不飽和モノマーの付加重合反応により得られる。式(VIII-a)に対応するエチレン性不飽和モノマーの例には、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの6-ヘキサノリド付加物重合体と無水リン酸との反応生成物、ビス(メタクリルオキシエチル)フォスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートおよび2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートが含まれる。式(VIII-b)に対応するエチレン性不飽和モノマーの例には、 $\beta$ -アクリロイルオ

キシエチルヒドロジェンマレートおよびβ-アクリロイルオキシエチルヒドロジェンマレートが含まれる。エチレン性不飽和モノマーも、市販品を利用することもできる。

(IX-a)

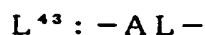
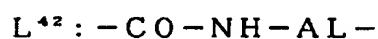
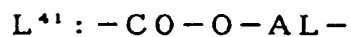
(IX-b)



式中、 $\text{R}^{41}$ 、 $\text{R}^{42}$ および $\text{R}^{43}$ は、それぞれ、水素原子またはメチルであり、 $\text{L}^4$ 、 $\text{L}^{4a}$ および $\text{L}^{4b}$ は、それぞれ、二価の連結基であり、そして、 $\text{Am}$ は、アミノ基または四級アンモニウム基である。

式(IX-a)および(IX-b)において、 $\text{L}^4$ 、 $\text{L}^{4a}$ および $\text{L}^{4b}$ は、それぞれ、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、アルキレン基、アリーレン基およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基であることが好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、1乃至15であることがさらに好ましく、1乃至10であることが最も好ましい。アルキレン基は環状構造を有していてもよい。アリーレン基の炭素原子数は、6乃至20であることが好ましく、6乃至15であることがさらに好ましく、6乃至10であることが最も好ましい。アルキレン基およびアリーレン基は、置換基(例、アルキル基、ヒドロキシ、ハロゲン原子)を有していてもよい。

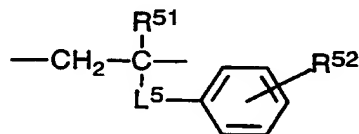
$\text{L}^4$ 、 $\text{L}^{4a}$ および $\text{L}^{4b}$ の例を以下に示す。左側が主鎖に結合し、右側が $\text{Am}$ に結合する。 $\text{AL}$ はアルキレン基を意味する。



式 (IX-a) および (IX-b) の  $A_m$  のアミノ基および四級アンモニウム基は、前述した定義を有する。

式 (IX-a) および (IX-b) で表わされる繰り返し単位は、対応するエチレン性不飽和モノマーの付加重合反応により得られる。式 (IX-a) に対応するエチレン性不飽和モノマーの例には、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、メタクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリル酸エチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドおよびメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライドが含まれる。式 (IX-b) に対応するエチレン性不飽和モノマーの例には、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドが含まれる。アミノ基または四級アンモニウム基エチレン性不飽和モノマーも、市販品を利用することもできる。

(X)



式中、 $R^{51}$  は水素原子またはメチルであり、 $R^{52}$  は水素原子、カルボキシル、炭素原子数が 1 乃至 6 のアルキル基またはハロゲン原子であり、そして、 $L^5$  は単結合または二価の連結基である。

式 (X) の  $R^{52}$  がカルボキシルの場合、 $R^{52}$  はベンゼン環のオルト位に結合することが好ましい。

式 (X) において、 $L^5$  は、 $\text{---CO---}$ 、 $\text{---O---}$ 、アルキレン基の組み合わせから選ばれる二価の連結基であることが好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1 乃至 20 であることが好ましく、1 乃至 15 であることがさらに好ましく、1 乃至 10 であることが最も好ましい。アルキレン基は環状構造を有していてもよい。アルキレン基は、置換基（例、アルキル基、ヒドロキシ、ハロゲン原子）を有していてもよい。

$L^5$  の例を以下に示す。左側が主鎖に結合し、右側がベンゼン環に結合する。

ALはアルキレン基を意味する。

$L^{50}$ : 単結合

$L^{51}$ :  $-CO-O-(AL-O)_m-$  (mは正の整数)

$L^{52}$ :  $-CO-O-AL-$

式(X)で表わされる繰り返し単位は、対応するエチレン性不飽和モノマーの付加重合反応により得られる。対応するエチレン性不飽和モノマーの例には、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸および2-アクリロイルオキシエチルフタル酸が含まれる。ベンゼン環を有するエチレン性不飽和モノマーも、市販品を利用することができる。

エポキシ基から誘導されるポリエーテル主鎖を有するポリマーの場合は、以上の各式の繰り返し単位のエチレン基( $-CH_2-$ )の左側に酸素原子( $-O-$ )を結合させた構造の繰り返し単位を用いればよい。

架橋しているアニオン性ポリマーは、高屈折率層の塗布液(前述した無機微粒子の分散液)にモノマーとして添加し、層の塗布と同時または塗布後に、重合反応によって形成することが好ましい。アニオン性基を有するモノマーは、塗布液中で無機微粒子の分散剤として機能する。アニオン性基を有するモノマーの無機微粒子に対する使用量は、1乃至50重量%の範囲であることが好ましく、5乃至40重量%の範囲であることが好ましく、10乃至30重量%であることが最も好ましい。また、アミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーは、塗布液中で分散助剤として機能する。アミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーのアニオン性基を有するモノマーに対する使用量は、3乃至33重量%であることが好ましい。層の塗布と同時または塗布後に、重合反応によってポリマーを形成すれば、層の塗布前にこれらのモノマーを有効に機能させることができる。

ポリマーの重合反応は、光重合反応または熱重合反応を用いることができる。光重合反応が好ましい。

重合反応のため、重合開始剤を使用することが好ましい。重合開始剤には、ア

セトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、2, 3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類がある。アセトフェノン類の例には、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-4-メチルチオ-2-モルフォリノプロピオフェノンおよび2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノンが含まれる。ベンゾイン類には、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテルが含まれる。ベンゾフェノン類には、ベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、4, 4-ジクロロベンゾフェノンおよびp-クロロベンゾフェノンが含まれる。ホスフィンオキシド類には、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドが含まれる。

市販の重合開始剤を使用してもよい。重合開始剤に加えて、重合促進剤を使用してもよい。重合開始剤と重合促進剤の添加量は、モノマーの全量の0.2乃至10重量%の範囲であることが好ましい。

光重合反応によりポリマーを形成する場合、光源として低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、ケミカルランプあるいはメタルハライドランプを用いることができる。照射効率が良好な高圧水銀ランプの使用が、最も好ましい。

塗布液（モノマーを含む無機微粒子の分散液）を加熱して、モノマー（またはオリゴマー）の重合を促進してもよい。また、塗布後の光重合反応の後に加熱して、形成されたポリマーの熱硬化反応を追加処理してもよい。

アニオン性ポリマーは、架橋しているため分子量の規定は困難である。

高屈折率層中の架橋しているアニオン性ポリマーの割合は、35乃至95体積%である。架橋しているアニオン性ポリマーの割合は、40乃至90体積%であることが好ましく、44乃至80体積%であることがさらに好ましい。

高屈折率層またはその塗布液には、前述した成分（無機微粒子、ポリマー、分散媒体、重合開始剤、重合促進剤）以外に、重合禁止剤、レベリング剤、増粘剤

、着色防止剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、帯電防止剤や接着付与剤を添加してもよい。

レベリング剤の例には、フッ素化アルキルエステル（例えば、住友3M（株）のFC-430、FC-431）およびポリシロキサン（例えば、General Electric（株）のSF1023、SF1054、SF1079、Dow Corning（株）のDC190、DC200、DC510、DC1248、BYK Chemie（株）のBYK300、BYK310、BYK320、BYK322、BYK330、BYK370）が含まれる。

#### （低屈折率層）

図3は、低屈折率層の断面模式図である。図3の低屈折率層の上側が反射防止膜の表面であり、下側に画像表示装置またはレンズがある。

図3に示すように、低屈折率層（1）は多孔質層である。低屈折率層（1）内では、平均粒径が0.5乃至200nmの無機微粒子（11）が少なくとも2個以上（図1では3個）積み重なっている。そして、無機微粒子（11）の間に、マイクロボイド（12）が形成されている。低屈折率層（1）は、さらにポリマー（13）を5乃至50重量%の量で含む。ポリマー（13）は、無機微粒子（11）を接着しているが、マイクロボイド（12）を充填していない。図1に示すように、マイクロボイド（12）は、ポリマー（13）と無機微粒子（11）により閉じている（開口ではない）ことが好ましい。

低屈折率層の屈折率は、1.20乃至1.55である。屈折率は、1.30乃至1.55であることが好ましく、1.30乃至1.50であることがさらに好ましく、1.35乃至1.45であることが最も好ましい。

低屈折率層の厚さは、50乃至400nmであることが好ましく、50乃至200nmであることがさらに好ましい。

低屈折率層のヘイズは、3%以下であることが好ましく、2%以下であることがさらに好ましく、1%以下であることが最も好ましい。

本発明に従い改良された低屈折率層は、強度が優れている。具体的な低屈折率層の強度は、1kg荷重の鉛筆硬度でH以上であることが好ましく、2H以上で



あることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

(低屈折率層の無機微粒子)

低屈折率層の無機微粒子の平均粒径は、0.5乃至200nmである。粒子径が増大すると前方散乱が増加し、200nmを越えると散乱光に色付きが生じる。平均粒径は、1乃至100nmであることが好ましく、3乃至70nmであることがさらに好ましく、5乃至40nmの範囲であることが最も好ましい。無機微粒子の粒径は、なるべく均一（単分散）であることが好ましい。

低屈折率層の無機微粒子は、金属の酸化物、窒化物、硫化物またはハロゲン化物からなることが好ましく、金属酸化物または金属ハロゲン化物からなることがさらに好ましく、金属酸化物または金属フッ化物からなることが最も好ましい。金属原子としては、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Zn、Fe、Cu、Ti、Sn、In、W、Y、Sb、Mn、Ga、V、Nb、Ta、Ag、Si、B、Bi、Mo、Ce、Cd、Be、PbおよびNiが好ましく、Mg、Ca、BおよびSiがさらに好ましい。二種類の金属を含む無機化合物を用いてもよい。

特に好ましい無機化合物は、アルカリ金属フッ化物（例、NaF、KF）、アルカリ土類金属フッ化物（例、CaF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>）および二酸化ケイ素（SiO<sub>2</sub>）である。

低屈折率層の無機微粒子は、非晶質であることが好ましい。

無機微粒子は、ゾルーゲル法（特開昭53-112732号、特公昭57-9051号の各公報記載）または析出法（APPLIED OPTICS、27、3356頁（1988）記載）により、分散物として直接合成することができる。また、乾燥・沈澱法で得られた粉体を、機械的に粉碎して分散物を得ることもできる。市販の無機微粒子（例えば、二酸化ケイ素ゾル）を用いてもよい。

無機微粒子は、低屈折率層の形成のため、適当な媒体に分散した状態で使用することが好ましい。分散媒としては、水、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール）およびケトン（例、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン）が好ましい。

無機微粒子の量は、低屈折率層全量の50乃至95重量%である。無機微粒子

の量は、50乃至90重量%であることが好ましく、60乃至90重量%であることがさらに好ましく、70乃至90重量%であることが最も好ましい。

(低屈折率層のマイクロボイド)

低屈折率層では、無機微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にマイクロボイドが形成されている。低屈折率層の空隙率は、3乃至50体積%であることが好ましく、5乃至35体積%であることがさらに好ましい。

なお、粒径が等しい(完全な単分散の)球状微粒子を最密充填すると、微粒子間に26体積%の空隙率のボイドが形成される。粒径が等しい球状微粒子を単純立方充填すると、微粒子間に48体積%の空隙率のボイドが形成される。実際の低屈折率層では、微粒子の粒径にある程度の分布が存在するため、空隙率は上記よりも低めの値となる。

空隙率(マイクロボイドの大きさ)を増加させると、低屈折率層の屈折率が低下する。本発明では、無機微粒子を積み重ねてマイクロボイドを形成するため、無機微粒子の粒径を調整することで、マイクロボイドの大きさも適度の(光を散乱せず、低屈折率層の強度に問題が生じない)値に容易に調節できる。さらに、無機微粒子の粒径を均一にすることで、マイクロボイドの大きさも均一である光学的に均一な低屈折率層を得ることができる。これにより、低屈折率層は微視的にはマイクロボイド含有多孔質膜であるが、光学的あるいは巨視的には均一な膜にすることができる。

マイクロボイドを形成することにより、低屈折率層の巨視的屈折率は、低屈折率層を構成する微粒子とポリマーとの総屈折率和よりも低い値になる。層の屈折率は、層の構成要素の体積当りの屈折率の和になる。微粒子とポリマーの屈折率は1よりも大きな値であるのに対して、空気の屈折率は1.00である。そのため、マイクロボイドを形成することによって、屈折率が非常に低い低屈折率層を得ることができる。

マイクロボイドは、無機微粒子およびポリマーによって低屈折率層内で閉じていることが好ましい。閉じている空隙は、低屈折率層表面に開かれた開口と比較して、低屈折率層表面での光の散乱が少ないとの利点がある。

(低屈折率層のポリマー)

低屈折率層は、5乃至50重量%の量のポリマーを含む。ポリマーは、無機微粒子を接着し、ミクロボイドを含む低屈折率層の構造を維持する機能を有する。ポリマーの使用量は、ミクロボイドを充填することなく低屈折率層の強度を維持できるように調整する。ポリマーの量は、低屈折率層の全量の10乃至30重量%であることが好ましい。

ポリマーで無機微粒子を接着するためには、(1)無機微粒子の表面処理剤にポリマーを結合させるか、(2)無機微粒子をコアとして、その周囲にポリマーシェルを形成するか、あるいは(3)無機微粒子間のバインダーとして、ポリマーを使用することが好ましい。

(1)の表面処理剤に結合させるポリマーは、(2)のシェルポリマーまたは(3)のバインダーポリマーであることが好ましい。(2)のポリマーは、低屈折率層の塗布液の調製前に、無機微粒子の周囲に重合反応により形成することが好ましい。(3)のポリマーは、低屈折率層の塗布液にモノマーを添加し、低屈折率層の塗布と同時にまたは塗布後に、重合反応により形成することが好ましい。

(1)～(3)を二種類または三種類組み合わせて、実施することが好ましく、(1)と(3)の二種類の組み合わせ、または(1)～(3)の三種類の組み合わせで実施することが特に好ましい。

(1)表面処理、(2)シェルおよび(3)バインダーについて、順次説明する。

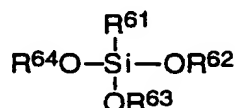
(1)表面処理

無機微粒子には、表面処理を実施して、ポリマーとの親和性を改善することが好ましい。表面処理は、プラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理と、カップリング剤を使用する化学的表面処理に分類できる。化学的表面処理のみ、または物理的表面処理と化学的表面処理の組み合わせで実施することが好ましい。カップリング剤としては、オルガノアルコキシメタル化合物(例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤)が好ましく用いられる。無機微粒子が二酸化ケイ素からなる場合は、シランカップリング剤による表面処理が特に

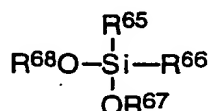
有効に実施できる。

好ましいシランカップリング剤を、下記式 (XI-a) および (XI-b) で示す。

(XI-a)



(XI-b)



式中、 $\text{R}^{61}$ 、 $\text{R}^{65}$ および $\text{R}^{68}$ は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至10のアルキル基、炭素原子数が6乃至10のアリール基、炭素原子数が2乃至10のアルケニル基、炭素原子数が2乃至10のアルキニル基または炭素原子数が7乃至10のアラルキル基であり、 $\text{R}^{62}$ 、 $\text{R}^{63}$ 、 $\text{R}^{64}$ 、 $\text{R}^{67}$ および $\text{R}^{66}$ は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至6のアルキル基または炭素原子数が2乃至6のアシル基である。

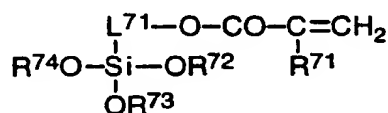
式 (XI-a) および式 (XI-b) において、 $\text{R}^{61}$ 、 $\text{R}^{65}$ および $\text{R}^{68}$ は、アルキル基、アリール基、アルケニル基またはアラルキル基であることが好ましく、アルキル基、アリール基またはアルケニル基であることがさらに好ましく、アルキル基またはアルケニル基であることが最も好ましい。アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基およびアラルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、グリシジル基、グリシジルオキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシルオキシ基（例、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ）、メルカプト、アミノ、カルボキシル、シアノ、イソシアナトおよびアルケニルスルホニル基（例、ビニルスルホニル）が含まれる。

式 (XI-a) および式 (XI-b) において、 $\text{R}^{62}$ 、 $\text{R}^{63}$ 、 $\text{R}^{64}$ 、 $\text{R}^{67}$ および $\text{R}^{66}$ は、アルキル基であることが好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルコキシ基が含まれる。

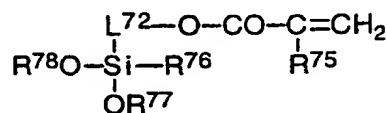
シランカップリング剤は、分子内に二重結合を有し、その二重結合の反応によりポリマーと結合させることが好ましい。二重結合は、式 (XI-a) と式 (XI-b) の $\text{R}^{61}$ 、 $\text{R}^{65}$ または $\text{R}^{68}$ の置換基中に存在していることが好ましい。

特に好ましいシランカップリング剤を、下記式(XII-a) および(XII-b)で示す。

(XII-a)



(XII-b)



式中、 $\text{R}^{71}$ および $\text{R}^{75}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはメチルであり、 $\text{R}^{76}$ は、炭素原子数が1乃至10のアルキル基、炭素原子数が6乃至10のアリール基、炭素原子数が2乃至10のアルケニル基、炭素原子数が2乃至10のアルキニル基または炭素原子数が7乃至10のアラルキル基であり、 $\text{R}^{72}$ 、 $\text{R}^{73}$ 、 $\text{R}^{74}$ 、 $\text{R}^{77}$ および $\text{R}^{78}$ は、それぞれ独立に、炭素原子数が1乃至6のアルキル基または炭素原子数が2乃至6のアシル基であり、 $\text{L}^{71}$ および $\text{L}^{72}$ は、それぞれ独立に二価の連結基である。

式(XII-b)において、 $\text{R}^{76}$ は、式(XI-a)および式(XI-b)の $\text{R}^{61}$ 、 $\text{R}^{65}$ および $\text{R}^{66}$ と同様の定義を有する。

式(XII-a)式(XII-b)において、 $\text{R}^{72}$ 、 $\text{R}^{73}$ 、 $\text{R}^{74}$ 、 $\text{R}^{77}$ および $\text{R}^{78}$ は、式(XI-a)および式(XI-b)の $\text{R}^{62}$ 、 $\text{R}^{63}$ 、 $\text{R}^{64}$ 、 $\text{R}^{67}$ および $\text{R}^{68}$ と同様の定義を有する。

式(XII-a)式(XII-b)において、 $\text{L}^{71}$ および $\text{L}^{72}$ は、アルキレン基であることが好ましく、炭素原子数が1乃至10のアルキレン基であることがさらに好ましく、炭素原子数が1乃至6のアルキレン基であることが最も好ましい。

式(XI-a)で示されるシランカップリング剤の例には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルト

リエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルトリアセトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -( $\beta$ -グリシジルオキシエトキシ)プロビルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロビルトリメトキシシランおよび $\beta$ -シアノエチルトリエトキシシランが含まれる。

分子内に二重結合を有するビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロビルトリメトキシシランおよび $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロビルトリメトキシシランが好ましく、式(XII-a)で示される $\gamma$ -アクリロイルオキシプロビルトリメトキシシランおよび $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロビルトリメトキシシランが特に好ましい。

式(XI-b)で示されるシランカップリング剤の例には、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロビルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシジルオキシプロビルフェニルジエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロビルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロビルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシランおよびメチルビニルジエトキシシランが含まれ

る。

分子内に二重結合を有する $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシランおよびメチルビニルジエトキシシランが好ましく、式(XII-b)で示される $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランおよび $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシランが特に好ましい。

二種類以上のカップリング剤を併用してもよい。

式(XI-a)および式(XI-b)で示されるシランカップリング剤に加えて、他のシランカップリング剤を用いてもよい。他のシランカップリング剤には、オルトケイ酸のアルキルエステル(例、オルトケイ酸メチル、オルトケイ酸エチル、オルトケイ酸*n*-プロピル、オルトケイ酸*i*-プロピル、オルトケイ酸*n*-ブチル、オルトケイ酸*sec*-ブチル、オルトケイ酸*tert*-ブチル)およびその加水分解物が含まれる。

カップリング剤による表面処理は、無機微粒子の分散物に、カップリング剤を加え、室温から60℃までの温度で、数時間から10日間分散物を放置することにより実施できる。表面処理反応を促進するため、無機酸(例、硫酸、塩酸、硝酸、クロム酸、次亜塩素酸、ホウ酸、オルトケイ酸、リン酸、炭酸)、有機酸(例、酢酸、ポリアクリル酸、ベンゼンスルホン酸、フェノール、ポリグルタミン酸)、またはこれらの塩(例、金属塩、アンモニウム塩)を、分散物に添加してもよい。

## (2) シェル

シェルを形成するポリマーは、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることが好ましい。フッ素原子を主鎖または側鎖に含むポリマーが好ましく、フッ素原子を側鎖に含むポリマーがさらに好ましい。ポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルが好ましく、フッ素置換アルコールとポリアクリル

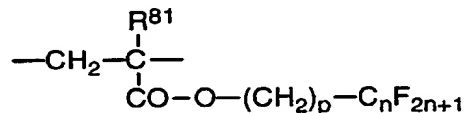
酸またはポリメタクリル酸とのエステルが最も好ましい。

シェルポリマーの屈折率は、ポリマー中のフッ素原子の含有量の増加に伴い低下する。低屈折率層の屈折率を低下させるため、シェルポリマーは35乃至80重量%のフッ素原子を含むことが好ましく、45乃至75重量%のフッ素原子を含むことがさらに好ましい。

フッ素原子を含むポリマーは、フッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーの重合反応により合成することが好ましい。フッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーの例には、フルオロオレフィン（例、フルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール）、フッ素化ビニルエーテルおよびフッ素置換アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルが含まれる。

フッ素原子を含むポリマーは、下記式(XIII)で示すフッ素を含む繰り返し単位を有することが特に好ましい。

(XIII)



式中、 $\text{R}^{\text{F1}}$ は、水素原子、フッ素原子またはメチルであり、 $p$ は0または正の整数であり、 $n$ は正の整数である。

シェルを形成するポリマーは、フッ素原子を含む繰り返し単位とフッ素原子を含まない繰り返し単位からなるコポリマーであってもよい。

フッ素原子を含まない繰り返し単位は、フッ素原子を含まないエチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。フッ素原子を含まないエチレン性不飽和モノマーの例には、オレフィン（例、エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン）、アクリル酸エステル（例、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル（例、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エ



チレングリコールジメタクリレート)、スチレンおよびその誘導体(例、スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン)、ビニルエーテル(例、メチルビニルエーテル)、ビニルエステル(例、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル)、アクリルアミド(例、N-tertブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド)、メタクリルアミドおよびアクリロニトリルが含まれる。

後述する(3)のバインダーポリマーを併用する場合は、シェルポリマーに架橋性官能基を導入して、シェルポリマーとバインダーポリマーとを架橋により化学的に結合させてもよい。

シェルポリマーは、結晶性を有していてもよい。シェルポリマーのガラス転移温度( $T_g$ )が低屈折率層の形成時の温度よりも高いと、低屈折率層内のマイクロボイドの維持が容易である。ただし、 $T_g$ が低屈折率層の形成時の温度よりも高いと、微粒子が融着せず、低屈折率層が連続層として形成されない(その結果、強度が低下する)場合がある。その場合は、後述する(3)のバインダーポリマーを併用し、バインダーポリマーにより低屈折率層を連続層として形成することが望ましい。

無機微粒子の周囲にポリマーシェルを形成して、コアシェル微粒子が得られる。コアシェル微粒子中に無機微粒子からなるコアが5乃至90体積%含まれていることが好ましく、15乃至80体積%含まれていることがさらに好ましい。

ポリマーシェルは、ラジカル重合法により形成することが好ましい。ラジカル重合法については、大津隆行・木下雅悦共著、高分子合成の実験法、化学同人(1972)および大津隆行、講座重合反応論1ラジカル重合(I)、化学同人(1971)に記載がある。ラジカル重合法は、具体的には、乳化重合法または分散重合により実施することが好ましい。乳化重合法については、室井宗一、高分子ラテックスの化学、高分子刊行会(1970)に記載がある。分散重合法については、Barrett, Keith E.J., Dispersion Polymerization in Organic Media, JOHN WILEY & SONS(1975)に記載がある。

乳化重合法に使用する重合開始剤の例には、無機過酸化物(例、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム)、アゾニトリル化合物(例、アゾビスシアノ吉草酸ナ

トリウム)、アゾアミジン化合物(例、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)塩酸塩)、環状アゾアミジン化合物(例、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン塩酸塩)、アゾアミド化合物(例、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1'-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド)が含まれる。無機過酸化物が好ましく、過硫酸カリウムおよび過硫酸アンモニウムが特に好ましい。

分散重合法に使用する重合開始剤の例には、アゾ化合物(例、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート)および有機過酸化物(例、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエート)が含まれる。

分散重合法では、表面処理された無機微粒子にポリマー分散剤を加え、モノマーと重合開始剤を溶解し、生成するポリマーは不溶である重合媒体中で重合反応を実施することが好ましい。

重合媒体の例には、水、アルコール(例、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、2-メトキシ-1-プロパノール、ブタノール、テオブタノール、ペンタノール、ネオペンタノール、シクロヘキサノール、1-メトキシ-2-プロパノール)、メチルエチルケトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、酢酸エチルが含まれる。水、メタノール、エタノールおよびイソプロパノールが好ましい。二種類以上の重合媒体を併用してもよい。

乳化重合法または分散重合法において、連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤の例には、ハロゲン化炭化水素(例、四塩化炭素、四臭化炭素、二臭化酢酸エチル、三臭化酢酸エチル、二臭化エチルベンゼン、二臭化エタン、二塩化エタン)、炭化水素(例、ベンゼン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン)、チオエーテル(例、ジアソチオエーテル)、メルカプタン(例、セードデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、ヘキサデシルメルカプタン、n-オクタデシルメルカプタン、チオグリセロール)、ジスルフィド(例、ジイソプロピルザントゲンジスルフィド)、チオグリコール酸およびその誘導体(例、チオグリ

コール酸、チオグリコール酸 2-エチルヘキシル、チオグリコール酸ブチル、チオグリコール酸メトキシブチル、トリメチロールプロパントリス（チオグリコレート））が含まれる。

二種類以上のコアシェル微粒子を併用してもよい。また、シェルのない無機微粒子とコアシェル粒子とを併用してもよい。

### （3）バインダー

バインダーポリマーは、飽和炭化水素またはポリエーテルを主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。バインダーポリマーは架橋していることが好ましい。

飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーは、エチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。架橋しているバインダーポリマーを得るためには、二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いることが好ましい。

二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例には、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ジクロヘキサジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1, 2, 3-ジクロヘキサンテトラメタアクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート）、ビニルベンゼンおよびその誘導体（例、1, 4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1, 4-ジビニルシクロヘキサノン）、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）およびメタクリルアミドが含まれる。

ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化合物の開環重合反応により合成することが好ましい。

二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりまたはそれに加えて、架橋性基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。架橋

性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシ基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタンも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。

また、本発明において架橋基とは、上記化合物に限らず上記官能基が分解した結果反応性を示すものであってもよい。

前記(2)のシェルポリマーと併用する場合、バインダーポリマーのガラス転移温度( $T_g$ )は、シェルポリマーの $T_g$ よりも低いことが好ましい。バインダーポリマーの $T_g$ とシェルポリマーの $T_g$ との温度差は、 $5^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましく、 $20^{\circ}\text{C}$ 以上であることがさらに好ましい。

バインダーポリマーは、低屈折率層の塗布液にモノマーを添加し、低屈折率層の塗布と同時または塗布後に重合反応(必要ならばさらに架橋反応)により形成することが好ましい。重合開始剤については、前述したシェルポリマーの合成に用いる重合開始剤と同様である。低屈折率層の塗布液に、少量のポリマー(例、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、ニトロセルロース、ポリエステル、アルキド樹脂)を添加してもよい。

## (透明支持体)

反射防止膜をCRT画像表示面やレンズ表面に直接設ける場合を除き、反射防止膜は透明支持体を有することが好ましい。

透明支持体としては、ガラス板よりもプラスチックフィルムの方が好ましい。プラスチックフィルムの材料の例には、セルロースエステル（例、トリアセチルセルロース、シアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート）、ポリスチレン（例、シンジオタクチックポリスチレン）、ポリオレフィン（例、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレートおよびポリエーテルケトンが含まれる。トリアセチルセルロース、ポリカーボネートおよびポリエチレンテレフタレートが好ましい。

透明支持体の光透過率は、80%以上であることが好ましく、86%以上であることがさらに好ましい。透明支持体のヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。透明支持体の屈折率は、1.4乃至1.7であることが好ましい。

透明支持体には、赤外線吸収剤あるいは紫外線吸収剤を添加してもよい。赤外線吸収剤の添加量は、透明支持体の0.01乃至20重量%であることが好ましく、0.05乃至10重量%であることがさらに好ましい。滑り剤として、不活性無機化合物の粒子を透明支持体に添加してもよい。無機化合物の例には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、タルクおよびカオリンが含まれる。

透明支持体に、表面処理を実施してもよい。表面処理の例には、薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線照射処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理およびオゾン酸化処理が含まれる。グロー放電処理、紫外線照射処理、コロナ放電処理および火焰処理が好

ましく、グロー放電処理と紫外線処理がさらに好ましい。

#### [中屈折率層]

図1の(c)に示すように、高屈折率層と透明支持体との間に中屈折率層を設けてもよい。

中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整する、中屈折率層の屈折率は、1.55乃至1.70であることが好ましい。

中屈折率層は、比較的屈折率が高いポリマーを用いて形成することが好ましい。屈折率が高いポリマーの例には、ポリスチレン、スチレン共重合体、ポリカーボネート、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂および環状（脂環式または芳香族）イソシアネートとポリオールとの反応で得られるポリウレタンが含まれる。その他の環状（芳香族、複素環式、脂環式）基を有するポリマーや、フッ素以外のハロゲン原子を置換基として有するポリマーも、屈折率が高い。二重結合を導入してラジカル硬化を可能にしたモノマーの重合反応によりポリマーを形成してもよい。

屈折率の高い無機微粒子を上記ポリマー中に分散してもよい。屈折率の高い無機微粒子を用いる場合は、比較的屈折率の低いポリマー、例えば、ビニル系ポリマー（アクリル系ポリマーを含む）、ポリエステル系ポリマー（アルキド系ポリマーを含む）、セルロース系ポリマーやウレタン系ポリマーでも、無機微粒子を安定に分散するために用いることができる。

有機置換されたケイ素化合物を、中屈折率層に添加してもよい。ケイ素化合物としては、低屈折率層の無機微粒子の表面処理に使用するシランカップリング剤またはその加水分解物が好ましく用いられる。

無機微粒子としては、金属（例、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモン）の酸化物が好ましい。無機微粒子の粉末またはコロイド状分散物を上記のポリマーまたは有機ケイ素化合物中と混合して、使用する。

無機微粒子の平均粒径は、10乃至100nmであることが好ましい。

被膜形成能を有する有機金属化合物から、中屈折率層を形成してもよい。有機

金属化合物は、適当な媒体に分散できるか、液状であることが好ましい。

有機金属化合物の例には、金属アルコレート（例、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-*i*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-プロポキシド、チタンテトラ-*n*-ブトキシド、チタンテトラ-*sec*-ブトキシド、チタンテトラ-*tert*-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-*i*-プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ-*i*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*sec*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*tert*-ブトキシド）、キレート化合物（例、ジ-イソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ-ブトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ-エトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ビスアセチルアセトンジルコニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ-*n*-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-*i*-プロポキシドモノメチルアセトアセテート、トリ-*n*-ブトキシジルコニウムモノエチルアセトアセテート）、有機酸塩（例、炭酸ジルコニールアンモニウム）およびジルコニウムを主成分とする活性無機ポリマーが含まれる。

アルキルシリケート類、その加水分解物および微粒子状シリカ、特にコロイド状に分散したシリカゲルを中屈折率層に添加してもよい。

中屈折率層のヘイズは、3%以下であることが好ましい。

#### （その他の層）

反射防止膜には、さらに、ハードコート層、防湿層、帯電防止層、下塗り層や保護層を設けてもよい。

ハードコート層は、透明支持体に耐傷性を付与するために設ける。ハードコート層は、透明支持体とその上の層との接着を強化する機能も有する。ハードコート層は、アクリル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、シリコン系ポリマーやシリカ系化合物を用いて形成することができる。顔料をハードコート層に添加してもよい。

アクリル系ポリマーは、多官能アクリレートモノマー（例、ポリオールアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート）の重合反応により合成することが好ましい。ウレタン系ポリマーの例には、メラミンポリウレタンが含まれる。などをあげることができる。シリコン系ポリマーとしては、シラン化合物（例、テトラアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン）と反応性基（例、エポキシ、メタクリル）を有するシランカップリング剤との共加水分解物が好ましく用いられる。二種類以上のポリマーを組み合わせてもよい。シをあげることができる。シリカ系化合物としては、コロイダルシリカが好ましく用いられる。ハードコート層の強度は、1 kg 荷重の鉛筆硬度で、H以上である好ましく、2 H以上であることがさらに好ましく、3 H以上であることが最も好ましい。

透明支持体の上には、ハードコート層に加えて、接着層、シールド層、滑り層や帯電防止層を設けてもよい。シールド層は、電磁波や赤外線を遮蔽するために設けられる。

低屈折率層の上に、保護層を設けてもよい。保護層は、滑り層または汚れ防止層として機能する。

滑り層に用いる滑り剤の例には、ポリオルガノシロキサン（例、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、アルキル変性ポリジメチルシロキサン）、天然ワックス（例、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ホホバ油、ライスワックス、木ろう、蜜ろう、ラノリン、鯨ろう、モンタンワックス）、石油ワックス（例、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス）、合成ワックス（例、ポリエチレンワックス、フィッシャー・トロブシェワックス）、高級脂肪脂肪酸アミド（例、ステアラミド、オレインアミド、N, N' -メチレンビスステアラミド）、高級脂肪酸エステル（例、ステアリン酸メチル、ステアリン酸ブチル、グリセリンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート）、高級脂肪酸金属塩（例、ステアリン酸亜鉛）およびフッ素含有ポリマー（パーフルオロ主鎖型パーフルオロポリエーテル、パーフルオロ側鎖型パーフルオロポリエーテル、アルコール変性パーフルオロポリエーテル、イソシアネート変性パーフルオロポリエーテ



ル)が含まれる。

汚れ防止層には、含フッ素疎水性化合物(例、含フッ素ポリマー、含フッ素界面活性剤、含フッ素オイル)を添加する。

保護層の厚さは、反射防止機能に影響しないようにするため、20nm以下であることが好ましい。保護層の厚さは、2乃至20nmであることが好ましく、3乃至20nmであることがさらに好ましく、5乃至10nmであることが最も好ましい。

#### (反射防止膜)

反射防止膜の各層は、ディップコート法、エアークロート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法(米国特許2681294号明細書記載)により、塗布により形成することができる。二以上の層を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2761791号、同2941898号、同3508947号、同3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店(1973)に記載がある。

反射防止膜は、外光を散乱させるアンチグレア機能を有していてもよい。アンチグレア機能は、反射防止膜の表面に凹凸を形成することにより得られる。図3に示すような微粒子を使用した低屈折率層では、微粒子により反射防止膜の表面に凹凸が形成できる。微粒子により得られるアンチグレア機能では不十分な場合は、低屈折率層に比較的大きな粒子(粒径:50nm乃至2 $\mu$ m)を少量(0.1乃至50重量%)添加してもよい。

反射防止膜のヘイズは、3乃至30%であることが好ましく、5乃至20%であることがさらに好ましく、7乃至20%であることが最も好ましい。

反射防止膜は、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管表示装置(CRT)のような画像表示装置に適用する。反射防止膜が透明支持体を有する場合は、透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着する。反射防止膜は、さらに、ケースカバー、光学用レンズ、眼鏡用レンズ、ウインドウシールド、ライト

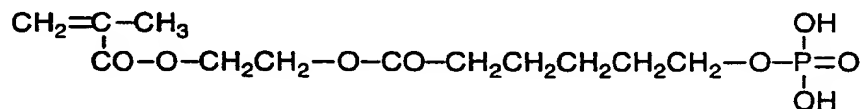
カバーやヘルメットシールドにも利用できる。

### [実施例 1]

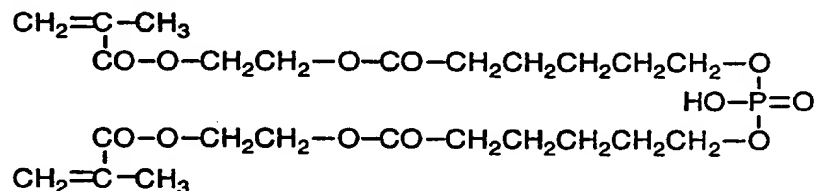
#### (二酸化チタン分散物の調製)

二酸化チタン（一次粒子重量平均粒径：50 nm、屈折率：2.70）30重量部、下記のアニオン性モノマー（1）3重量部、下記のアニオン性モノマー（2）3重量部およびメチルエチルケトン64重量部を、サンドグラインダーにより分散し、二酸化チタン分散物を調製した。

#### アニオン性モノマー（1）



#### アニオン性モノマー（2）



得られた分散物中の二酸化チタンの重量平均径をコールターカウンターで評価した。結果は第1表に示す。

#### (高屈折率層用塗布液の調製)

二酸化チタン分散物に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）、光増感剤（カヤキュアーDET X、日本化薬（株）製）およびメチルエチルケトンを添加した。添加量は、光重合開始剤と光増感剤との重量比が3/1、二酸化チタンとモノマーの合計量（ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート）の重量比が1/1とした。

ルヘキサアクリレート、アニオン性モノマー（１）およびアニオン性モノマー（２）の合計量の体積比が４０／６０、そして、光重合開始剤と光増感剤の合計量がモノマーの合計量の３重量％となるように調節した。

塗布液中の酸化チタンの分散・安定性を沈降試験により評価した。塗布液を静置して１００時間後に、上澄み液が現れなければＡ、現れればＢとした。結果は第１表に示す。

#### （高屈折率層の形成）

厚さ９０μmのポリエチレンテレフタレートフィルムにハードコート層を設けた。ハードコート層の上に、高屈折率層用塗布液をバーコーターで塗布し、紫外線を照射して層を硬化させた。このようにして、厚さ（乾燥膜厚）が２００nmの高屈折率層を形成した。

高屈折率層のヘイズをヘイズメーター（NDH-1001DP、日本電色工業（株）製）で測定した。また、屈折率を反射率の測定値（V-550、ARV-474、日本分光（株）製）から計算した。さらに、高屈折率層の強度を鉛筆硬度計（１kg荷重）で評価した。結果は第１表に示す。

#### （低屈折率層の形成）

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート６g、光重合開始剤（イルガキュア９０７、チバガイギー社製）０．５g、光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）０．２gおよび酢酸エチル２０gを、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム１gを用いて水１００gに乳化分散した。乳化物液とメチルメタクリレート（８０重量部）-ジビニルベンゼン（２５重量部）コポリマーからなる微粒子（平均粒径：５２nm）１００gとを混合、攪拌して、低屈折率層の塗布液を調製した。

塗布液を高屈折率層の上にワイヤーバーを用いて厚さ１００nmに塗布し、これを乾燥後、１００℃に加熱して１２W/cmの高圧水銀灯を用いて１分間紫外線照射し架橋させた。その後室温まで放冷して低屈折率層（屈折率：１．５５）を形成した。

このようにして、反射防止膜を作成した。

〔比較例 1〕

二酸化チタン（一次粒子重量平均粒径：50 nm、屈折率：2.70）30重量部およびメチルエチルケトン64重量部を、サンドグラインダーにより分散し、二酸化チタン分散物を調製した。

上記二酸化チタン分散物を用いた以外は、実施例1と同様にして、反射防止膜を作成し、評価した。結果は第1表に示す。

〔比較例 2〕

二酸化チタン（一次粒子重量平均粒径：50 nm、屈折率：2.70）30重量部、リン酸系界面活性剤（ホスファノールRD-720、東邦化学工業（株）製）6重量部およびメチルエチルケトン64重量部を、サンドグラインダーにより分散し、二酸化チタン分散物を調製した。

上記二酸化チタン分散物を用いた以外は、実施例1と同様にして、反射防止膜を作成し、評価した。結果は第1表に示す。

〔比較例 3〕

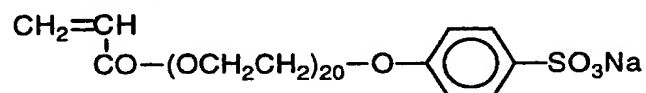
二酸化チタン（一次粒子重量平均粒径：50 nm、屈折率：2.70）30重量部、リン酸系界面活性剤（ホスファノールRD-720、東邦化学工業（株）製）1.5重量部およびメチルエチルケトン68.5重量部を、サンドグラインダーにより分散し、二酸化チタン分散物を調製した。

上記二酸化チタン分散物を用いた以外は、実施例1と同様にして、反射防止膜を作成し、評価した。結果は第1表に示す。

〔実施例 2〕

二酸化チタン（一次粒子重量平均粒径：50 nm、屈折率：2.70）30重量部、下記のアニオン性モノマー（3）6重量部およびメチルエチルケトン64重量部を、サンドグラインダーにより分散し、二酸化チタン分散物を調製した。

## アニオン性モノマー (3)



上記二酸化チタン分散物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、反射防止膜を作成し、評価した。結果は第 1 表に示す。

## [実施例 3]

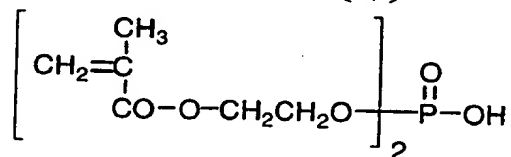
酸化錫（一次粒子重量平均粒径：10 nm、屈折率：2.00）30 重量部、実施例 1 で用いたアニオン性モノマー (1) 3 重量部、実施例 1 で用いたアニオン性モノマー (2) 3 重量部およびメチルエチルケトン 64 重量部を、サンドグラインダーにより分散し、酸化錫分散物を調製した。

上記酸化錫分散物を二酸化チタン分散物に代えて用いた以外は、実施例 1 と同様にして、反射防止膜を作成し、評価した。結果は第 1 表に示す。

## [実施例 4]

二酸化チタン（一次粒子重量平均粒径：110 nm、屈折率：2.70）30 重量部、下記のアニオン性モノマー (4) 6 重量部およびメチルエチルケトン 64 重量部を、サンドグラインダーにより分散し、二酸化チタン分散物を調製した。

## アニオン性モノマー (4)



上記二酸化チタン分散物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、反射防止膜を作成し、評価した。結果は第 1 表に示す。

## [比較例4]

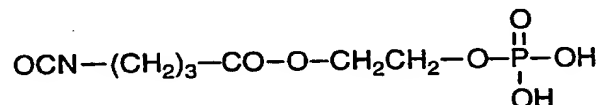
二酸化チタン（一次粒子重量平均粒径：200nm、屈折率：2.70）30重量部、実施例1で用いたアニオン性モノマー（1）3重量部、実施例1で用いたアニオン性モノマー（2）3重量部およびメチルエチルケトン64重量部を、サンドグラインダーにより分散し、二酸化チタン分散物を調製した。

上記二酸化チタン分散物を用いた以外は、実施例1と同様にして、反射防止膜を作成し、評価した。結果は第1表に示す。

## [実施例5]

酸化錫（一次粒子重量平均粒径：10nm、屈折率：2.00）30重量部、下記のアニオン性モノマー（5）6重量部およびメチルエチルケトン64重量部を、サンドグラインダーにより分散し、酸化錫分散物を調製した。

## アニオン性モノマー（5）



酸化錫分散物に、グリセロールジメタクリレート（ブレンマーGMR、日本油脂（株）製）、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）、光増感剤（カヤキュア-D E T X、日本化薬（株）製）およびメチルエチルケトンを添加した。添加量は、光重合開始剤と光増感剤との重量比が3/1、酸化錫とモノマーの合計量（グリセロールジメタクリレートおよびアニオン性モノマー（5）の合計量）の体積比が40/60、そして、光重合開始剤と光増感剤の合計量がモノマーの合計量の3重量%となるように調節した。

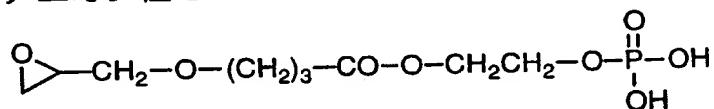
得られた高屈折率層用塗布液を用いた以外は、実施例1と同様にして、反射防止膜を作成し、評価した。結果は第1表に示す。

## [実施例6]

酸化錫（一次粒子重量平均粒径：10nm、屈折率：2.00）30重量部、

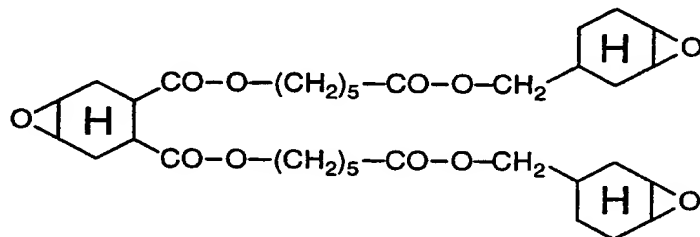
下記のアニオン性モノマー（６）６重量部およびメチルエチルケトン６４重量部を、サンドグラインダーにより分散し、酸化錫分散物を調製した。

#### アニオン性モノマー（６）

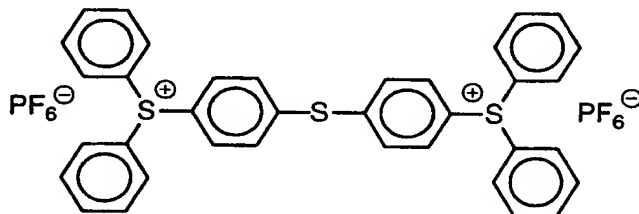


酸化錫分散物に、下記のエポキシ化シクロヘキサン系モノマー（エリポード G T 3 0 0、ダイセル化学工業（株））、下記の芳香族スルホニウム塩（光重合開始剤）およびメチルエチルケトンを添加した。添加量は、酸化錫とモノマーの合計量（エポキシ化シクロヘキサン系モノマーおよびアニオン性モノマー（６）の合計量）の体積比が４０／６０、そして、芳香族スルホニウム塩がモノマーの合計量の３重量％となるように調節した。

#### エポキシ化シクロヘキサン系モノマー



#### 芳香族スルホニウム塩



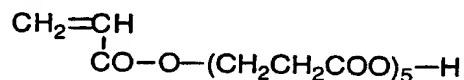
厚さ90 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルムにハードコート層を設けた。ハードコート層の上に、得られた高屈折率層用塗布液をバーコーターで塗布し、紫外線を照射し、さらに加熱して層を硬化させた。このようにして、厚さ（乾燥膜厚）が200nmの高屈折率層を形成した。

高屈折率層の上に、実施例1と同様に低屈折率層を形成して、反射防止膜を作成し、評価した。結果は第1表に示す。

#### [実施例7]

二酸化チタン（一次粒子重量平均粒径：30nm、屈折率：2.70）30重量部、下記のアニオン性モノマー（7）6重量部、n-オクチルアミン1重量部およびメチルエチルケトン63重量部を、サンドグラインダーにより分散し、二酸化チタン分散物を調製した。

#### アニオン性モノマー（7）



二酸化チタン分散物に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）、光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）およびメチルエチルケトンを添加した。添加量は、光重合開始剤と光増感剤との重量比が3/1、二酸化チタンとモノマーの合計量（ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートおよびアニオン性モノマー（7）の合計量）の体積比が48/52、そして、光重合開始剤と光増感剤の合計量がモノマーの合計量の3重量%となるように調節した。

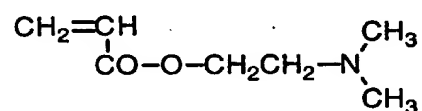
得られた高屈折率層用塗布液を用いた以外は、実施例1と同様にして、反射防止膜を作成し、評価した。結果は第1表に示す。



## 〔実施例 8〕

二酸化チタン（一次粒子重量平均粒径：50nm、屈折率：2.70）30重量部、実施例1で用いたアニオン性モノマー（1）3重量部、実施例1で用いたアニオン性モノマー（2）3重量部、下記のカチオン性モノマー1重量部およびメチルエチルケトン63重量部を、サンドグラインダーにより分散し、二酸化チタン分散物を調製した。

## カチオン性モノマー



二酸化チタン分散物に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）、光増感剤（カヤキュアーDET X、日本化薬（株）製）およびメチルエチルケトンを添加した。添加量は、光重合開始剤と光増感剤との重量比が3/1、二酸化チタンとモノマーの合計量（ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アニオン性モノマー（1）、アニオン性モノマー（2）およびカチオン性モノマーの合計量）の体積比が51/49、そして、光重合開始剤と光増感剤の合計量がモノマーの合計量の3重量%となるように調節した。

得られた高屈折率層用塗布液を用いた以外は、実施例1と同様にして、反射防止膜を作成し、評価した。結果は第1表に示す。

第1表

番号	高屈折率層ポリマー	粒子	平均粒径	分散	ヘイズ	屈折率	強度
実1	アニオン性架橋	Ti	65nm	A	0.3%	2.02	3H
比1	架橋のみ	Ti	253nm	B	33%	測定不能	3H
比2	架橋+界面活性剤	Ti	67nm	A	0.3%	1.99	4B
比3	架橋+界面活性剤	Ti	205nm	B	30%	測定不能	B
実2	アニオン性架橋	Ti	43nm	A	0.1%	1.83	3H
実3	アニオン性架橋	Sn	35nm	A	0.1%	1.70	3H
実4	アニオン性架橋	Ti	115nm	A	0.5%	1.65	3H
比4	アニオン性架橋	Ti	215nm	A	17%	測定不能	3H
実5	アニオン性架橋	Sn	35nm	A	0.1%	1.71	3H
実6	アニオン性架橋	Sn	35nm	A	0.1%	1.72	3H
実7	アニオン性架橋	Ti	43nm	A	0.2%	2.12	3H
実8	両性架橋	Ti	65nm	A	0.2%	2.18	3H

## 〔実施例9〕

## (高屈折率層用塗布液の調製)

実施例1で調製した二酸化チタン分散物に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)、光増感剤(カヤキュアーDET X、日本化薬(株)製)およびメチルエチルケトンを添加した。添加量は、高屈折率層の屈折率が1.75となるように調節した。

## (高屈折率層の形成)

厚さ90 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルムにハードコート層を設け

た。ハードコート層の上に、高屈折率層用塗布液をバーコーターで塗布し、紫外線を照射して層を硬化させた。このようにして、厚さ（乾燥膜厚）が60nmの高屈折率層を形成した。

#### （低屈折率層の形成）

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート6g、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）0.5g、光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）0.2gおよび酢酸エチル20gを、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1gを用いて水100gに乳化分散した。乳化物液とメチルメタクリレート（80重量部）-ジビニルベンゼン（25重量部）コポリマーからなる微粒子（平均粒径：52nm）100gとを混合、攪拌して、低屈折率層の塗布液を調製した。

塗布液を高屈折率層の上にワイヤーバーを用いて厚さ100nmに塗布し、これを乾燥後、100℃に加熱して12W/cmの高圧水銀灯を用いて1分間紫外線照射し架橋させた。その後室温まで放冷して低屈折率層（屈折率：1.55）を形成した。

このようにして、反射防止膜を作成した。

反射防止膜の平均反射率（400乃至700nmの波長領域）を、反射率計（V-550、ARV-474（日本分光（株）製）で測定した。また、反射防止膜のヘイズをヘイズメーター（NDH-1001DP、日本電色工業（株）製）で測定した。さらに、反射防止膜の強度を鉛筆硬度計（1kg荷重）で評価した。結果は第2表に示す。

#### 〔比較例5〕

実施例9のハードコート層の上に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）を、均一に塗布、紫外線を照射し硬化させ、乾燥膜厚が60nmの層（屈折率：1.53）を形成した。

その上に、実施例9と同様にして、低屈折率層を形成し、反射防止膜を作成し

て評価した。結果は第2表に示す。

#### [比較例6]

比較例2で作製した二酸化チタン分散物に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)、光増感剤(カヤキュアーDETX、日本化薬(株)製)およびメチルエチルケトンを添加した。添加量は、高屈折率層の屈折率が1.75となるように調節した。

得られた高屈折率層用塗布液を用いた以外は、実施例9と同様にして、反射防止膜を作成して評価した。結果は第2表に示す。

#### [実施例10]

実施例9と同様に、高屈折率層を形成した。

高屈折率層の上に、微細空孔を有するシリコン系化合物からなる厚さ100nmの低屈折率層(屈折率1.40)を形成した。低屈折率層に含まれる微細空孔の体積分率は、6体積%であった。

得られた反射防止膜を実施例9と同様に評価した。結果は第2表に示す。

#### [実施例11]

実施例9と同様に、高屈折率層を形成した。

高屈折率層の上に、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート(75重量部)-1,4-ジビニルベンゼン(20重量部)-2-ヒドロキシエチルメタクリレート(3重量部)-メタクリル酸(2重量部)コポリマーの微粒子(重量平均径:30nm)およびジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(バインダー)を含む低屈折率層用塗布液(微粒子/バインダー(重量比)=84/16)(重量比)を塗布、乾燥して、厚さ100nmの低屈折率層(屈折率:1.40)を形成した。低屈折率層の微細空孔の体積分率は、11体積%であった。

得られた反射防止膜を実施例9と同様に評価した。結果は第2表に示す。

第2表

番号	高屈折率層ポリマー	平均粒径	低屈折率	ヘイズ	強度	反射率
実9	アニオン性架橋	65 nm	1.55	0.3%	3H	2.3%
比5	架橋のみ	粒子なし	1.55	0.2%	3H	5.2%
比6	架橋+界面活性剤	67 nm	1.55	0.3%	B	2.3%
実10	アニオン性架橋	65 nm	1.40	0.1%	3H	0.8%
実11	アニオン性架橋	65 nm	1.40	0.1%	3H	0.8%

(註)

低屈折率：低屈折率層の屈折率

## [実施例 12]

## (中屈折率層用塗布液の調製)

実施例 1 で調製した二酸化チタン分散物に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA、日本化薬 (株) 製)、光重合開始剤 (イルガキュア 907、チバガイギー社製)、光増感剤 (カヤキュアー DETX、日本化薬 (株) 製) およびメチルエチルケトンを追加した。添加量は、中屈折率層の屈折率が 1.72 となるように調節した。

## (中屈折率層の形成)

厚さ 90  $\mu\text{m}$  のトリアセチルセルロースフィルムにハードコート層を設けた。ハードコート層の上に、中屈折率層用塗布液をバーコーターで塗布し、紫外線を照射して層を硬化させた。このようにして、厚さ (乾燥膜厚) が 75 nm の中屈折率層を形成した。

## (高屈折率層用塗布液の調製)

実施例 1 で調製した二酸化チタン分散物に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA、日本化薬 (株) 製)、光重合開始剤 (イルガキュア 907、チバガイギー社製)、光増感剤 (カヤキュアー DETX、日本化薬 (株) 製) およびメチルエチルケトンを追加した。添加量は、高屈折率層の屈折率が 2.20 となるように調節した。

## (高屈折率層の形成)

上記中屈折率層の上に、高屈折率層用塗布液をバーコーターで塗布し、紫外線を照射して層を硬化させた。このようにして、厚さ (乾燥膜厚) が 80 nm の高屈折率層を形成した。

(低屈折率層の形成)

実施例 9 と同様に、高屈折率層の上に厚さ 80 nm の低屈折率層を設け、反射防止膜を作成した。

作成した反射防止膜の平均反射率、ヘイズおよび皮膜強度を実施例 9 と同様に評価した。結果は第 3 表に示す。

[比較例 7]

(中屈折率層用塗布液の調製)

比較例 2 で調製した二酸化チタン分散物に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA、日本化薬 (株) 製)、光重合開始剤 (イルガキュア 907、チバガイギー社製)、光増感剤 (カヤキュアー DETX、日本化薬 (株) 製) およびメチルエチルケトンを追加した。添加量は、中屈折率層の屈折率が 1.72 となるように調節した。

(中屈折率層の形成)

厚さ 90  $\mu$ m のトリアセチルセルロースフィルムにハードコート層を設けた。ハードコート層の上に、中屈折率層用塗布液をバーコーターで塗布し、紫外線を照射して層を硬化させた。このようにして、厚さ (乾燥膜厚) が 75 nm の中屈折率層を形成した。

(高屈折率層用塗布液の調製)

比較例 2 で調製した二酸化チタン分散物に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA、日本化薬 (株) 製)、光重合開始剤 (イルガキュア 907、チバガイギー社製)、光増感剤 (カヤキュアー DETX、日本化薬 (株) 製) およびメチルエチルケトンを追加した。添加量は、高屈折率層の屈折率が 2.20 となるように調節した。

(高屈折率層の形成)

上記中屈折率層の上に、高屈折率層用塗布液をバーコーターで塗布し、紫外線を照射して層を硬化させた。このようにして、厚さ(乾燥膜厚)が115nmの高屈折率層を形成した。

(低屈折率層の形成)

実施例9と同様に、高屈折率層の上に厚さ80nmの低屈折率層を設け、反射防止膜を作成した。

作成した反射防止膜の平均反射率、ヘイズおよび皮膜強度を実施例9と同様に評価した。結果は第3表に示す。

[実施例13]

(中屈折率層用塗布液の調製)

実施例3で調製した酸化錫分散物に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)、光増感剤(カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製)およびメチルエチルケトンを添加した。添加量は、中屈折率層の屈折率が1.72となるように調節した。

(中屈折率層の形成)

厚さ90 $\mu$ mのトリアセチルセルロースフィルムにハードコート層を設けた。ハードコート層の上に、中屈折率層用塗布液をバーコーターで塗布し、紫外線を照射して層を硬化させた。このようにして、厚さ(乾燥膜厚)が75nmの中屈折率層を形成した。

(高屈折率層用塗布液の調製)

実施例8で調製した二酸化チタン分散物に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)



、光増感剤（カヤキュアーDET X、日本化薬（株）製）およびメチルエチルケトンを添加した。添加量は、高屈折率層の屈折率が2.20となるように調節した。

（高屈折率層の形成）

上記中屈折率層の上に、高屈折率層用塗布液をバーコーターで塗布し、紫外線を照射して層を硬化させた。このようにして、厚さ（乾燥膜厚）が115nmの高屈折率層を形成した。

（低屈折率層の形成）

実施例10と同様に、高屈折率層の上に厚さ80nmの低屈折率層（屈折率：1.40）を設け、反射防止膜を作成した。なお、低屈折率層の微細空孔の体積分率は、6体積%であった。

作成した反射防止膜の平均反射率、ヘイズおよび皮膜強度を実施例9と同様に評価した。結果は第3表に示す。

〔実施例14〕

実施例13と同様に、中屈折率層および高屈折率層を形成した。

実施例11と同様に、高屈折率層の上に厚さ80nmの低屈折率層（屈折率：1.40）を設け、反射防止膜を作成した。なお、低屈折率層の微細空孔の体積分率は、11体積%であった。

作成した反射防止膜の平均反射率、ヘイズおよび皮膜強度を実施例9と同様に評価した。結果は第3表に示す。

〔実施例15〕

（中屈折率層用塗布液の調製）

実施例8で調製した二酸化チタン分散物に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）

、光増感剤（カヤキュアーDET X、日本化薬（株）製）およびメチルエチルケトンを追加した。添加量は、中屈折率層の屈折率が1.72となるように調節した。

#### （中屈折率層の形成）

厚さ90 $\mu$ mのトリアセチルセルロースフィルムにハードコート層を設けた。ハードコート層の上に、中屈折率層用塗布液をバーコーターで塗布し、紫外線を照射して層を硬化させた。このようにして、厚さ（乾燥膜厚）が75nmの中屈折率層を形成した。

#### （高屈折率層用塗布液の調製）

実施例8で調製した二酸化チタン分散物に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）、光増感剤（カヤキュアーDET X、日本化薬（株）製）およびメチルエチルケトンを追加した。添加量は、高屈折率層の屈折率が2.20となるように調節した。

#### （高屈折率層の形成）

上記中屈折率層の上に、高屈折率層用塗布液をバーコーターで塗布し、紫外線を照射して層を硬化させた。このようにして、厚さ（乾燥膜厚）が115nmの高屈折率層を形成した。

#### （低屈折率層の形成）

上記高屈折率層の上に、実施例11と同様に厚さ80nmの低屈折率層（屈折率：1.40）を設け、反射防止膜を作成した。なお、低屈折率層の微細空孔の体積分率は、11体積%であった。

作成した反射防止膜の平均反射率、ヘイズおよび皮膜強度を実施例9と同様に評価した。結果は第3表に示す。

第3表

番号	高屈折率層ポリマー	平均粒径	低屈折率	ヘイズ	強度	反射率
実12	アニオン性架橋	65 nm	1.55	0.5%	3H	1.1%
比7	架橋+界面活性剤	67 nm	1.55	0.5%	B	0.4%
実13	アニオン性架橋	65 nm	1.40	0.5%	3H	0.3%
実14	アニオン性架橋	65 nm	1.40	0.5%	3H	0.3%
実15	アニオン性架橋	65 nm	1.40	0.5%	3H	0.3%

(註)

低屈折率：低屈折率層の屈折率

## [合成例1]

## (無機微粒子の表面処理)

攪拌装置、温度計および還流冷却管を装着した500mlのガラス製三口フラスコに、蒸留水300mlおよびスルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩（界面活性剤）の70重量%水溶液0.57gを入れて、混合物を攪拌した。反応液に、21.1重量%のフッ化マグネシウムコロイド液90.0g（粒径：30.5nm）を攪拌下ゆっくり添加した。反応液のpHを、2N硫酸を用い7.5に調整した。窒素気流下で80℃に昇温した後、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン1.0gを添加し、4時間攪拌を続け、フッ化マグネシウム粒子を表面処理した。

## (ポリマーシェルの形成)

表面処理したフッ化マグネシウム粒子に、過硫酸カリウム0.128gを蒸留水8mlに溶解した溶液（重合開始剤溶液）を添加した。直ちにヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート（モノマー）4.5gを3時間にわたり滴下した。モノマーの滴下終了時点で、重合開始剤溶液を再度添加し、さらにそのまま80

℃で3時間加熱攪拌を続け、重合反応を完了させた。

これを室温まで冷却後、濾過して固形分6.0重量%、平均粒径40.2 nmのコアシェル微粒子分散物415 g (収率: 98%)を得た。

#### [合成例2]

##### (無機微粒子の表面処理)

攪拌装置、温度計および還流冷却管を装着した300 mlの四口フラスコに、ドデシル硫酸ナトリウム5 g、コロイダルシリカ(ST-ZL、日産化学(株)製、平均粒子径: 72 nm、固形分濃度: 30重量%) 300 gおよびイオン交換水74 mlを入れた。混合物のpHを2N硫酸を用い7.5に調整し、攪拌した。窒素気流下で60℃に昇温した後、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン10 gを添加し、4時間攪拌を続け、シリカ粒子を表面処理した。

##### (ポリマーシェルの形成)

表面処理したシリカ粒子に、過硫酸アンモニウム0.5 gおよび重亜硫酸ナトリウム0.2 gを添加した。さらに、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート54 g、グリシジルメタクリレート4.8 gとアクリル酸1.2 gを混合した液を3時間にわたって滴下した。滴下中の反応温度は60~70℃の範囲に保持し、滴下終了後も同温度範囲を維持しながら2時間攪拌を続けた。この後、冷却し、分画分子量1万の透析膜を用いて3日間透析し、濾過して、固形分20.3重量%、平均粒径81.3 nmのコアシェル微粒子分散物757 g (収率: 96%)を得た。

#### [合成例3~7]

合成例1および2に類似の乳化重合法で、下記のポリマーを無機微粒子の周囲にシェルとして形成し、第4表に示すコアシェル微粒子を合成した。

合成例1: ポリヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート

合成例2: ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート (90重量部) - グリ

シジルメタクリレート（８重量部）－アクリル酸（２重量部）コポリマー

合成例３：ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート（９０重量部）－グリシジルメタクリレート（１０重量部）コポリマー

合成例４：１Ｈ，１Ｈ－ペンタデカフルオロオクチルアクリレート（９５重量部）－２－ヒドロキシエチルメタクリレート（５重量部）コポリマー

合成例５：ヘキサフルオロイソプロピル $\alpha$ -フルオロアクリレート（９０重量部）－２－ヒドロキシエチルアクリレート（１０重量部）コポリマー

合成例６：トリフルオロエチルアクリレート（８０重量部）－グリシジルアクリレート（２０重量部）コポリマー

合成例７：ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート（９０重量部）－アリルメタクリレート（１０重量部）コポリマー

第４表

コア 微粒子	コア 化合物	コア粒径 (nm)	コア/シェル比 (重量比)	固形分濃度 (重量%)	粒子径 (nm)	フッ素含率 (重量%)
合成例１	MgF <sub>2</sub>	30.5	81/19	6.0	40.2	59.2
合成例２	SiO <sub>2</sub>	72.0	60/40	20.3	81.3	18.6
合成例３	MgF <sub>2</sub>	30.5	70/30	8.2	53.9	56.7
合成例４	SiO <sub>2</sub>	72.0	50/50	12.6	92.0	29.8
合成例５	CaF <sub>2</sub>	55.4	90/10	11.3	61.4	48.8
合成例６	CaF <sub>2</sub>	55.4	82/18	6.2	67.9	45.2
合成例７	MgF <sub>2</sub>	123.0	76/24	3.9	139.0	58.8

〔実施例１６〕

合成例１で調製した微粒子９０重量部と、ポリメチルメタクリレートのラテックス１０重量部を混合して、低屈折率層の塗布液を調製した。

塗布液をトリアセチルセルロースフィルム上に、スピコートを用いて塗布し、90℃で90分乾燥し、厚さ100nmの低屈折率層を形成した。

得られた反射防止膜について、屈折率、空隙率、視感反射率（光波長400nm～800nmの平均反射率値）および膜表面強度を測定した。

低屈折率層の空隙率は、層の屈折率を測定し、用いた層構成成分の組成から得られる層の屈折率の計算値と実測値の差から、空気の体積分率を計算した。膜表面強度は、指先、ティッシュ、消しゴムでそれぞれこすり、目視観察し、指先で傷付くものをD、ティッシュで傷付くものをC、消しゴムで傷付くものをB、どの方法でも傷が認められないものをAとした。結果は第5表に示す。

〔実施例17～25および比較例8～11〕

微粒子とポリマーバインダーの組成を第5表に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして、反射防止膜を作成した。反射防止膜について、実施例16と同様に測定して評価した。結果を第5表に示す。

第5表

反射防止膜	微粒子		バインダー		低屈折率層屈折率	表面反射率	強度	層の空隙率
	種類	混合比	種類	混合比				
実施例16	合成例1	90	BP3	10	1.33	0.5	A	18%
実施例17	合成例1	85	BP1	15	1.32	0.3	A	14%
実施例18	合成例3	100	なし	0	1.31	0.3	A	21%
実施例19	合成例3	90	BP1	10	1.31	0.3	A	17%
実施例20	合成例3	80	BP3	20	1.32	0.5	A	11%
実施例21	合成例2	75	BP2	25	1.34	0.6	A	7%
実施例22	合成例4	75	BP2	25	1.33	0.4	A	5%
実施例23	合成例5	75	BP2	25	1.32	0.2	A	12%
実施例24	合成例6	75	BP2	25	1.33	0.4	A	9%
実施例25	合成例7	75	BP2	25	1.31	0.3	A	9%
比較例8	NP-1	75	BP1	25	1.45	3.2	C	1%
比較例9	NP-2	80	BP2	20	1.36	0.7	C	10%
比較例10	NP-2	75	BP1	25	1.34	0.5	B	9%
比較例11	なし	—	BP1	100	1.38	2.4	D	0%

(註)

混合比：重量%

NP-1：メチルメタクリレート（80重量部）—ジビニルベンゼン（25重量部）コポリマーからなる微粒子（平均粒径：52nm）

NP-2：ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート（80重量部）—ジビニルベンゼン（20重量部）コポリマーをコア（70重量%）とし、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート（90重量部）—グリシジルメタクリレート（10重量部）コポリマーをシェル（30重量%）とする微粒子（平均粒径：61

nm)

BP1: ポリヘキサフルオロイソプロピルメタクリレートのラテックス

BP2: ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート (91重量部) - ジビニルベンゼン (9重量部) コポリマーのラテックス

BP3: ポリメチルメタクリレートのラテックス

#### [実施例26]

##### (ハードコート層の形成)

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを5重量%、光重合開始剤 (イルガキュア907、チバガイギー社製) を0.5重量%、および光増感剤 (カヤキュア-DETX、日本化薬 (株) 製) を0.2重量%を含むトルエン溶液を調製した。90 $\mu$ mの厚さを有するトリアセチルセルロースフィルムに、溶液をワイヤーバーを用いて8 $\mu$ mの厚さに塗布し、乾燥した。これを100℃に加熱して12W/cmの高圧水銀灯を用いて1分間紫外線照射し架橋した。その後室温まで放冷した。

##### (高屈折率層の形成)

n-ブチルメタクリレート (80重量部) - メタクリル酸 (20重量部) コポリマーのラテックス (平均粒子径: 71nm、固形分濃度: 12.5重量%) 100gに、酸化錫微粒子 (石原産業 (株) より入手) 25gを混合した。ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート6g、光重合開始剤 (イルガキュア907、チバガイギー社製) 0.5g、光増感剤 (カヤキュア-DETX、日本化薬 (株) 製) 0.2gおよび酢酸エチル20gを、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1gを用いて水100gに乳化分散した。乳化物液とラテックスとを混合、攪拌して、高屈折率層の塗布液を調製した。

塗布液をハードコート層の上にワイヤーバーを用いて厚さ0.16 $\mu$ mに塗布し、これを乾燥後、100℃に加熱して12W/cmの高圧水銀灯を用いて1分間紫外線照射し架橋、その後室温まで放冷した。



(低屈折率層の形成)

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 6 g、光重合開始剤（イルガキュア 907、チバガイギー社製）0.5 g、光増感剤（カヤキュアー DETX、日本化薬（株）製）0.2 g および酢酸エチル 20 g を、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1 g を用いて水 100 g に乳化分散した。乳化物液と合成例 1 で合成した微粒子 100 g とを混合、攪拌して、低屈折率層の塗布液を調製した。

塗布液を高屈折率層の上にワイヤーバーを用いて厚さ 0.10  $\mu\text{m}$  に塗布し、これを乾燥後、100℃に加熱して 12 W/cm の高圧水銀灯を用いて 1 分間紫外線照射し架橋した。その後室温まで放冷した。

こうして得られた反射防止膜について、実施例 16 と同様に視感の表面反射率と膜表面強度を測定した。視感の表面反射率は 0.3%、膜表面強度は A であった。

[実施例 27～31 および比較例 12、13]

高屈折率層に使用したポリマーと低屈折率層に使用した微粒子を第 6 表に示すように変更した以外は、実施例 26 と同様にして、反射防止膜を作成した。なお、塗布液は、固形分濃度が実施例 26 と同じになるように濃度を調製した。得られた反射防止フィルムについて、視感の表面反射率と膜表面強度を測定した。結果を第 6 表に示す。

第6表

反射 防止膜	高屈折率層		低屈折率層	表面	膜表面
	ポリマー	屈折率	微粒子	反射率	強度
実施例26	HP1	1.55	合成例1	0.3%	A
実施例27	HP2	1.57	合成例3	0.3%	A
実施例28	HP3	1.59	合成例3	0.2%	A
実施例29	HP2	1.57	合成例4	0.4%	A
実施例30	HP1	1.55	合成例5	0.2%	A
実施例31	HP3	1.59	合成例7	0.3%	A
比較例12	HP1	1.55	NP-1	4.2%	C
比較例13	HP1	1.55	NP-2	0.3%	C

(註)

HP1 : n-ブチルメタクリレート (80重量部) -メタクリル酸 (20重量部) コポリマー

HP2 : メチルメタクリレート (65重量部) -エチルメタクリレート (25重量部) -グリシジルメタクリレート (10重量部) コポリマー

HP3 : ベンジルメタクリレート (50重量部) -メチルメタクリレート (25重量部) -アリルメタクリレート (20重量部) -メタクリル酸 (5重量部) コポリマー

NP-1 : メチルメタクリレート (80重量部) -ジビニルベンゼン (25重量部) コポリマーからなる微粒子 (平均粒径 : 52 nm)

NP-2 : ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート (80重量部) -ジビニルベンゼン (20重量部) コポリマーをコア (70重量%) とし、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート (90重量部) -グリシジルメタクリレート (10重量部) コポリマーをシェル (30重量%) とする微粒子 (平均粒径 : 61

nm)

#### [実施例32]

実施例27で作成した反射防止フィルムを、パーソナルコンピュータ（PC 9821NS/340W、日本電気（株）製）の液晶ディスプレイ表面に貼り付けた。表示画像を確認したところ、周囲の風景映り込みがほとんどなく、快適な視認性が得られた。

#### [実施例33]

実施例28で作成した反射防止フィルムを、パーソナルコンピュータ（PC 9821NS/340W、日本電気（株）製）の液晶ディスプレイ表面に貼り付けた。表示画像を確認したところ、周囲の風景映り込みがほとんどなく、快適な視認性が得られた。

#### [実施例34]

実施例30で作成した反射防止フィルムを、パーソナルコンピュータ（PC 9821NS/340W、日本電気（株）製）の液晶ディスプレイ表面に貼り付けた。表示画像を確認したところ、周囲の風景映り込みがほとんどなく、快適な視認性が得られた。

#### [比較例14]

比較例12で作成した反射防止フィルムを、パーソナルコンピュータ（PC 9821NS/340W、日本電気（株）製）の液晶ディスプレイ表面に貼り付けた。表示画像を確認したところ、周囲の映り込みが多く、実施例32～34の結果と比較して視認性が劣っていた。

#### [比較例15]

比較例13で作成した反射防止フィルムを、パーソナルコンピュータ（PC 9821NS/340W、日本電気（株）製）の液晶ディスプレイ表面に貼り付

けた。表示画像を確認したところ、周囲の映り込みが多く、実施例32～34の結果と比較して視認性が劣っていた。

### 〔実施例35〕

#### （ハードコート層の形成）

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）125gおよびウレタンアクリレートオリゴマー（UV-6300B、日本合成化学工業（株）製）125gを、439gの工業用変性エタノールに溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）7.5gおよび光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）5.0gを49gのメチルエチルケトンに溶解した溶液を加えた。混合物を攪拌した後、1 $\mu$ mメッシュのフィルターで濾過してハードコート層の塗布液を調製した。

80 $\mu$ mの厚さのトリアセチルセルロースフィルム（TAC-TD80V、富士写真フィルム（株）製）に、ゼラチン下塗り層を設け、ゼラチン下塗り層の上に、上記のハードコート層の塗布液を、バーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した。次に紫外線を照射して、塗布層を硬化させ、厚さ7.5 $\mu$ mのハードコート層を形成した。

#### （低屈折率層塗布液の調製）

シリカ微粒子のメタノール分散液（R507、日産化学（株）製）200gにシランカップリング剤（KBN-803、信越シリコン（株）製）10gおよび0.1N塩酸2gを加え、室温で5時間攪拌した後、約6日間室温で放置して、シランカップリング処理したシリカ微粒子の分散物を調製した。

分散物149gに、イソプロピルアルコール789gおよびメタノール450gを加えた。光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）3.21gおよび光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）1.605gを31.62gのイソプロピルアルコールに溶解した溶液を加え、さらに、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレ

ートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）2.17gを78.13gのイソプロピルアルコールに溶解した溶液を加えた。混合物を20分間室温で攪拌し、1 $\mu$ mのメッシュのフィルターで濾過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

（反射防止膜の作成）

ハードコート層の上に、低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層（厚さ：0.1 $\mu$ m）を形成した。このようにして、反射防止膜を作成した。

得られた反射防止膜について、450～650nmの波長における平均反射率および表面の鉛筆硬度を測定した。結果は第7表に示す。

〔実施例36〕

100 $\mu$ mの厚さのポリエチレンテレフタレートフィルムにゼラチン下塗り層を設け、ゼラチン下塗り層の上に、実施例35で用いたハードコート層の塗布液を、バーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した。次に紫外線を照射して、塗布層を硬化させ、厚さ7.5 $\mu$ mのハードコート層を形成した。

実施例21と同様に、ハードコート層の上に低屈折率層を設け、反射防止膜を作成した。

得られた反射防止膜について、450～650nmの波長における平均反射率および表面の鉛筆硬度を測定した。結果は第7表に示す。

〔実施例37〕

100 $\mu$ mの厚さのシンジオタクチックポリスチレンフィルムの表面にグロー放電処理を実施した。その上に、実施例35で用いたハードコート層の塗布液を、バーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した。次に紫外線を照射して、塗布層を硬化させ、厚さ7.5 $\mu$ mのハードコート層を形成した。

実施例35と同様に、ハードコート層の上に低屈折率層を設け、反射防止膜を作成した。

得られた反射防止膜について、450～650nmの波長における平均反射率

および表面の鉛筆硬度を測定した。結果は第7表に示す。

第7表

反射防止膜	透明支持体（支持体の屈折率）	空隙率	平均反射率	鉛筆硬度
実施例35	トリアセチル酸（1.48）	14%	1.5%	2H
実施例36	ポリメチルメタクリレート（1.66）	14%	1.3%	2H
実施例37	ポリスチレン（1.58）	14%	1.4%	2H

〔実施例38〕

（二酸化チタン分散物の調製）

二酸化チタン（一次粒子重量平均粒径：50nm、屈折率：2.70）30重量部、実施例1で用いたアニオン性モノマー（1）3重量部、実施例1で用いたアニオン性モノマー（2）3重量部、実施例8で用いたカチオン性モノマー1重量部およびメチルエチルケトン63重量部を、サンドグラインダーにより分散し、二酸化チタン分散物を調製した。

（中屈折率層用塗布液の調製）

シクロヘキサノン172gおよびメチルエチルケトン43gに、光重合開始剤（イルガキュア907、チバガイギー社製）0.18gおよび光増感剤（カヤキュア-D E T X、日本化薬（株）製）0.059gを溶解した。さらに、二酸化チタン分散物15.8gおよびジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）3.1gを加え、室温で30分間攪拌した後、1μmのメッシュのフィルターで濾過して、中屈折率層用塗布液を調製した。

(高屈折率層用塗布液の調製)

シクロヘキサノン183 gおよびメチルエチルケトン46 gに、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)0.085 gおよび光増感剤(カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製)0.028 gを溶解した。さらに、二酸化チタン分散物17.9 gおよびジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(D P H A、日本化薬(株)製)1.0 gを加え、室温で30分間攪拌した後、1  $\mu$ mのメッシュのフィルターで濾過して、高屈折率層用塗布液を調製した。

(反射防止膜の作成)

実施例35で形成したハードコート層の上に、中屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層(厚さ:0.081  $\mu$ m)を設けた。

中屈折率層の上に、高屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層(厚さ:0.053  $\mu$ m)を設けた。

高屈折率層の上に、実施例35で用いた低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した後、紫外線を照射して塗布層を硬化させ、低屈折率層(厚さ:0.092  $\mu$ m)を設けた。このようにして反射防止膜を作成した。

得られた反射防止膜について、450~650 nmの波長における平均反射率および表面の鉛筆硬度を測定した。さらに、指紋付着性を評価するため表面の接触角も測定した。結果は第8表に示す。

[実施例39]

低屈折率層の厚さを0.072  $\mu$ mとする以外は、実施例38と同様にして、ハードコート層の上に、中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層を設けた。低屈折率層の上に、架橋性含フッ素ポリマーの溶液を塗布し、120℃に加熱して含フッ素ポリマーを架橋させ、厚さ0.02  $\mu$ mの保護層を設けた。

得られた反射防止膜について、450～650 nmの波長における平均反射率および表面の鉛筆硬度を測定した。さらに、指紋付着性を評価するため表面の接触角も測定した。結果は第8表に示す。

第8表

反射防止膜	保護層	平均反射率	鉛筆硬度	接触角
実施例38	なし	0.35%	2H	106°
実施例39	あり	0.36%	2H	28°



## 請求の範囲

1. 屈折率が1.65乃至2.40である高屈折率層と、屈折率が1.20乃至1.55である低屈折率層とを有する反射防止膜であって、

高屈折率層が、1乃至200nmの平均粒径を有する無機微粒子を5乃至65体積%および架橋しているアニオン性ポリマーを35乃至95体積%含むことを特徴とする反射防止膜。

2. 高屈折率層のアニオン性ポリマーが、リン酸基またはスルホン酸基をアニオン性基として有する請求の範囲第1項に記載の反射防止膜。

3. 高屈折率層のアニオン性ポリマーが、さらにアミノ基またはアンモニウム基を有する請求の範囲第1項に記載の反射防止膜。

4. 高屈折率層の無機微粒子が、1.80乃至2.80の平均屈折率を有する請求の範囲第1項に記載の反射防止膜。

5. 高屈折率層が塗布により形成された層であり、アニオン性ポリマーが層の塗布と同時または塗布後に、重合反応により形成されたポリマーである請求の範囲第1項に記載の反射防止膜。

6. 低屈折率層が、0.5乃至200nmの平均粒径を有する無機微粒子を50乃至95重量%およびポリマーを5乃至50重量%含み、該無機微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にミクロボイドが形成されている層である請求の範囲第1項に記載の反射防止膜。

7. 低屈折率層が、3乃至50体積%の空隙率を有する請求の範囲第6項に記載の反射防止膜。

8. 低屈折率層の無機微粒子の周囲に、ポリマーからなるシェルが設けられている請求の範囲第6項に記載の反射防止膜。

9. 低屈折率層のマイクロボイドが、無機微粒子およびポリマーにより閉じている請求の範囲第6項に記載の反射防止膜。

10. 屈折率が1.65乃至2.40である高屈折率層と、屈折率が1.20乃至1.55である低屈折率層とを有し、高屈折率層が、1乃至200nmの平均粒径を有する無機微粒子を5乃至65体積%および架橋しているアニオン性ポリマーを35乃至95体積%含む反射防止膜を、表示面に配置したことを特徴とする画像表示装置。

11. 屈折率が1.20乃至1.55である低屈折率層を有する反射防止膜であって、

低屈折率層が、0.5乃至200nmの平均粒径を有する無機微粒子を50乃至95重量%およびポリマーを5乃至50重量%含み、該無機微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にマイクロボイドが形成されている層であることを特徴とする反射防止膜。

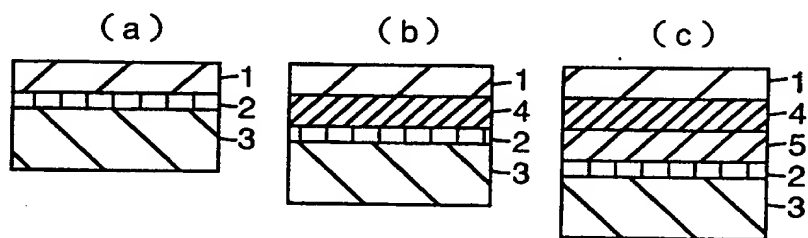
12. 低屈折率層が、3乃至50体積%の空隙率を有する請求の範囲第11項に記載の反射防止膜。

13. 低屈折率層の無機微粒子の周囲に、ポリマーからなるシェルが設けられている請求の範囲第11項に記載の反射防止膜。

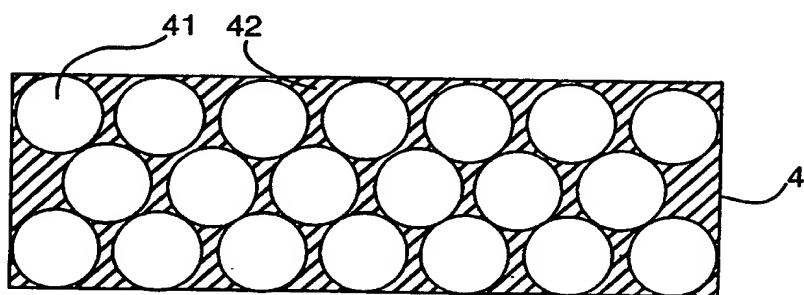
14. 低屈折率層のマイクロボイドが、無機微粒子およびポリマーにより閉じている請求の範囲第11項に記載の反射防止膜。

15. 屈折率が1.20乃至1.55である低屈折率層を有し、低屈折率層が、0.5乃至200nmの平均粒径を有する無機微粒子を50乃至95重量%およびポリマーを5乃至50重量%含み、該無機微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にマイクロボイドが形成されている層である反射防止膜を、表示面に配置したことを特徴とする画像表示装置。

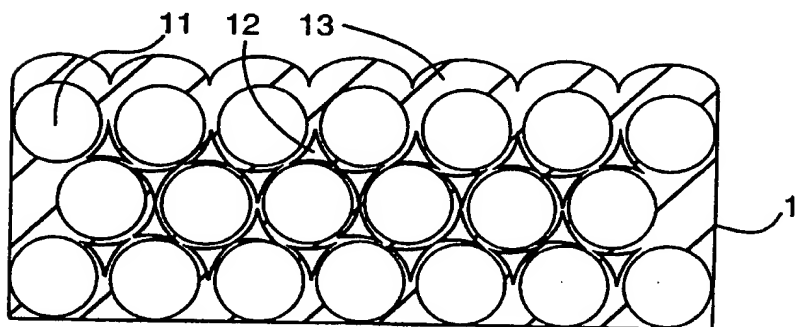
第1図



第2図



第3図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01576

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>6</sup> G02B1/11, G02B5/02, B32B7/02, B32B9/00, C09D5/00, G09F9/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>6</sup> G02B1/11, G02B5/02, B32B7/02, B32B9/00, C09D5/00, G09F9/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 59-50401, A (Toray Industries Inc.), March 23, 1984 (23. 03. 84) (Family: none)	1-15
A	JP, 63-4201, A (Seiko Epson Corp.), January 9, 1988 (09. 01. 88) (Family: none)	1-15
X	JP, 8-244178, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), September 24, 1996 (24. 09. 96),	1, 4-5, 10
Y	Page 2, left column, lines 2 to 11 (Family: none)	2-3, 6-9, 11-15
X	JP, 6-331802, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), December 2, 1994 (02. 12. 94),	1, 4-5, 10
Y	Page 2, left column, lines 2 to 7 (Family: none)	2-3, 6-9, 11-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search June 22, 1998 (22. 06. 98)		Date of mailing of the international search report July 7, 1998 (07. 07. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01576

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 4-82145, A (Toshiba Corp.), March 16, 1992 (16. 03. 92), Page 1, lower left column, lines 5 to 12 & EP, 468423, A & TW, 208066, A & DE, 69123094, E & KR, 9508106, B1 & US, 5281893, A	6-15
A	JP, 8-211202, A (Hitachi, Ltd.), August 20, 1996 (20. 08. 96) (Family: none)	6, 13
A	JP, 4-155732, A (Toshiba Corp.), May 28, 1992 (28. 05. 92) (Family: none)	6, 13
A	JP, 58-63729, A (Mitsubishi Monsanto Chemical Co.), April 15, 1983 (15. 04. 83) (Family: none)	1-15
A	JP, 3-238740, A (Toshiba Corp.), October 24, 1991 (24. 10. 91) (Family: none)	6-15
A	JP, 6-155652, A (Nitto Denko Corp., et al.), June 3, 1994 (03. 06. 94) (Family: none)	3
Y	JP, 1-298301, A (Hitachi, Ltd.), December 1, 1989 (01. 12. 89), Page 2, lower left column, line 15 to lower right column, line 19 (Family: none)	6-15
A	JP, 60-92850, A (Nippon Fine Chemical Co., Ltd., et al.), May 24, 1985 (24. 05. 85) (Family: none)	6-15
A	JP, 1-210433, A (Seiko Epson Corp.), August 24, 1989 (24. 08. 89) (Family: none)	6-15
Y	JP, 8-118557, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), May 14, 1996 (14. 05. 96), Page 2, left column, lines 2 to 10 & EP, 656258, A & CA, 2137207, A & TW, 288214, A	6-15
A	JP, 56-84729, A (Toray Industries Inc.), July 10, 1981 (10. 07. 81) & DE, 3042770, A & GB, 2064987, A & FR, 2470977, A & US, 4374158, A	6-15
A	JP, 6-3501, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), January 14, 1994 (14. 01. 94) (Family: none)	6-15
P, X	JP, 9-222503, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), August 26, 1997 (26. 08. 97) (Family: none)	6-15

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/01576

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>8</sup> G02B1/11, G02B5/02, B32B7/02, B32B9/00 C09D5/00, G09F9/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>8</sup> G02B1/11, G02B5/02, B32B7/02, B32B9/00 C09D5/00, G09F9/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1998年 日本国公開実用新案公報 1971-1998年 日本国登録実用新案公報 1994-1998年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 59-50401, A (東レ株式会社), 23. 3月. 1 984 (23. 03. 84), (ファミリーなし)	1-15
A	JP, 63-4201, A (セイコーエプソン株式会社), 9. 1月. 1988 (09. 01. 88), (ファミリーなし)	1-15
X	JP, 8-244178, A (大日本印刷株式会社), 24. 9 月. 1996 (24. 09. 96), 第2頁左欄第2行-第11 行, (ファミリーなし)	1, 4- 5, 10 2-3, 6 -9, 11- 15
X	JP, 6-331802, A (大日本印刷株式会社), 2. 12 月. 1994 (02. 12. 94), 第2頁左欄第2行-第7行, (ファミリーなし)	1, 4- 5, 10 2-3, 6
Y		
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 22. 06. 98	国際調査報告の発送日 07.07.98	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 森 内 正 明 印	2H 9222
電話番号 03-3581-1101 内線 3231		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 4-82145, A (株式会社東芝), 16. 3月, 1992 (16. 03. 92), 第1頁左下欄第5行-第12行, &EP, 468423, A&TW, 208066, A&DE69123094, E&KR, 9508106, B1&US5281893, A	-9, 11-15 6-15
A	JP, 8-211202, A (株式会社日立製作所), 20. 8月, 1996 (20. 08. 96), (ファミリーなし)	6, 13
A	JP, 4-155732, A (株式会社東芝), 28. 5月, 1992 (28. 05. 92), (ファミリーなし)	6, 13
A	JP, 58-63729, A (三菱モンサント化成株式会社), 15. 4月, 1983 (15. 04. 83), (ファミリーなし)	1-15
A	JP, 3-238740, A (株式会社東芝), 24. 10月, 1991 (24. 10. 91), (ファミリーなし)	6-15
A	JP, 6-155652, A (日東電工株式会社 外1名), 3. 6月, 1994 (03. 06. 94), (ファミリーなし)	3
Y	JP, 1-298301, A (株式会社日立製作所), 1. 12月, 1989 (01. 12. 89), 第2頁左下欄第15行-右下欄第19行, (ファミリーなし)	6-15
A	JP, 60-92850, A (日本精化株式会社 外1名), 24. 5月, 1985 (24. 05. 85), (ファミリーなし)	6-15
A	JP, 1-210433, A (セイコーエプソン株式会社), 24. 8月, 1989 (24. 08. 89), (ファミリーなし)	6-15
Y	JP, 8-118557, A (大日本印刷株式会社), 14. 5月, 1996 (14. 05. 96), 第2頁左欄第2行-第10行, &EP, 656258, A&CA, 2137207, A&TW, 288214, A	6-15
A	JP, 56-84729, A (東レ株式会社), 10. 7月, 1981 (10. 07. 81), &DE, 3042770, A&GB, 2064987, A&FR, 2470977, A&US, 4374158, A	6-15
A	JP, 6-3501, A (大日本印刷株式会社), 14. 1月, 1994 (14. 01. 94), (ファミリーなし)	6-15
P, X	JP, 9-222503, A (富士写真フイルム株式会社), 26. 8月, 1997 (26. 08. 97), (ファミリーなし)	6-15